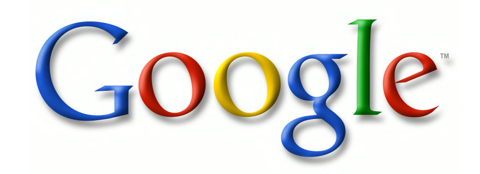


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

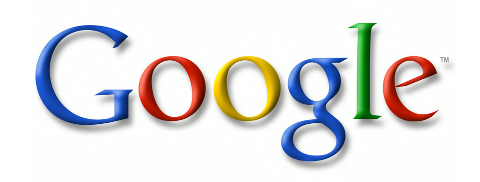
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

3 3433 06274200 6

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LXIX.

Annales
P11

IMPRIMERIE DE E.-J. BAILLY,
Place Sorbonne, 2.

ANNALES

1168

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME SOIXANTE-NEUVIÈME.



PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° [illegible]

1838.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Mémoire sur les Déviations de la Boussole produites par le fer des vaisseaux;

PAR M. POISSON.

La force magnétique de la terre varie d'un lieu à un autre en direction et en intensité; elle dépend de la distribution des deux fluides magnétiques dans la masse du globe, qui ne nous est pas connue. Cette force et sa direction en un point donné, ne peuvent donc être déterminées que par l'expérience. Ce sont les observations qui montrent, en effet, qu'en tous les points de l'hémisphère boréal, le pôle austral de l'aiguille aimantée s'abaisse au dessous du plan horizontal mené par son point de suspension, et que ce même pôle s'élève au dessus de ce plan dans l'hémisphère austral. Toutefois, la courbe qui sépare ces deux hémisphères magnétiques, est une ligne à double courbure qui s'écarte notablement de l'é-

quateur terrestre. A mesure que l'on s'éloigne, d'un côté ou de l'autre, de cette courbe où l'inclinaison est nulle, l'expérience a aussi fait voir que cet angle et l'intensité magnétique du globe augmentent suivant des lois que l'on ne connaît pas encore. Quant à la déclinaison, non seulement elle varie sur chaque méridien et d'un méridien à un autre, mais en un point donné, l'observation nous a appris qu'elle change lentement, et que le pôle austral de l'aiguille passe même de l'est à l'ouest, ou réciproquement. A Paris, par exemple, la déclinaison qui avait lieu à l'est avant 1663, est devenue nulle dans cette année, a lieu maintenant à l'ouest, et paraît avoir atteint son *maximum*, d'environ 22 degrés et demi, vers 1820. L'aiguille horizontale éprouve aussi de petites variations diurnes ; nous ne connaissons aucunement les causes de ces oscillations, ni celles des déplacemens annuels, qui, vraisemblablement, affectent aussi la force magnétique du globe et l'inclinaison en chaque lieu.

La déclinaison n'éprouvant que de petites variations dans la journée, et son changement d'un lieu à un autre, séparés par une petite distance, étant aussi fort petit, il s'ensuit qu'abstraction faite de l'action du fer d'un vaisseau sur la boussole, l'aiguille demeure sensiblement parallèle à elle-même pendant quelques jours, quels que soient les changemens de direction du navire dans cet intervalle de temps. Si donc, à une époque quelconque, on a déterminé par l'observation du soleil ou autrement, l'azimut de la boussole, c'est-à-dire l'angle qu'elle fait avec le méridien ; cet azimut ne changeant pas durant plusieurs jours, l'observation de l'angle de la boussole

et de l'axe qui va de la poupe, où elle est placée, à la proue du navire, fera connaître immédiatement l'azimut de cette droite, ou de la section principale de ce vaisseau; d'où l'on conclura ensuite la direction suivant laquelle il est poussé par le vent. Mais les masses de fer que contient un vaisseau s'aimantent par l'action de la terre; elles agissent dans cet état sur la boussole, et la font dévier de sa direction naturelle. Or, cette déviation change de grandeur et de sens avec la direction du navire; par conséquent, l'observation de l'angle que fait sa section principale avec la direction apparente de l'aiguille, ne pourra plus servir à déterminer exactement l'azimut de cette section. Pour fixer les idées, supposons que l'axe qui va de la poupe à la proue était d'abord perpendiculaire au plan du méridien magnétique vrai, et dirigé à l'ouest; que dans cette position, la déviation de l'aiguille s'élevait à 20 degrés, et avait aussi lieu à l'ouest de sa direction naturelle; que ce même axe soit venu à tourner de 180°, ou de l'ouest à l'est; et que par l'effet du changement de direction du vaisseau, la déviation ait aussi passé de l'ouest à l'est, et soit toujours de 20 degrés. Il est évident qu'un observateur qui ne connaîtrait pas l'action du fer, et qui croirait, en conséquence, que l'aiguille est restée parallèle à elle-même, devrait juger que la rotation du vaisseau a été seulement de 180°—40°, ou de 140°; en sorte qu'il se tromperait de 40° sur la seconde direction du navire, en supposant qu'il eût déterminé exactement, par les procédés ordinaires, l'azimut de la section principale dans sa première direction. L'action du fer des vaisseaux a donné lieu quelquefois, dans les hautes latitudes, à des déviations de plus de 20 degrés,

soit à l'ouest, soit à l'est, qui ont pu produire, conséquemment, des erreurs de plus de 40° dans les changemens de directions d'un navire, conclus de l'observation de la boussole.

Cependant, la connaissance de ces déviations ne remonte pas à une époque fort ancienne. Wales, l'astronome du voyage de Cook, paraît être le premier qui les ait remarquées. Dans le voyage de d'Entrecasteaux, notre confrère, M. Beautemps-Beaupré en a aussi observé, et il a justement signalé les erreurs qu'elles peuvent occasionner dans les relèvemens des côtes, faits à bord des vaisseaux, au moyen de la boussole. Flinders a reconnu qu'elles augmentent, pour un même bâtiment, avec l'inclinaison magnétique; relativement aux directions du navire, il a cherché à lier entre eux les résultats des nombreuses observations de Wales, au moyen de formules empiriques qui se sont trouvées démenties par les observations postérieures. Enfin, dans ces derniers temps, on s'est beaucoup occupé de cet important phénomène; et dans les voyages de découverte au pôle nord, les officiers de la marine anglaise ont observé les grandes déviations que je viens de citer.

Les erreurs dangereuses pour la navigation, qu'elles peuvent produire, étant bien constatées, M. Barlow a proposé un moyen très ingénieux de les éviter ou de les amoindrir, qui a été effectivement employé avec succès dans la marine. Ce moyen consiste à placer dans le voisinage de la boussole une plaque de fer doux qui s'aimante, comme les autres masses de fer du vaisseau, par l'influence du globe, et qui, à raison de sa proximité de l'instrument, peut balancer leur action et ramener.

l'aiguille à sa direction naturelle. Par des essais, on détermine la position qu'on doit donner à la plaque pour qu'elle détruise cette action, autant qu'il est possible, dans toutes les directions du bâtiment autour de la boussole. S'il existe une telle position pour laquelle cette destruction ait lieu rigoureusement au point de départ du navire, qu'on l'ait trouvée, qu'on y ait fixé la plaque, et que la distribution des masses de fer ne change pas pendant le voyage, il est aisé de s'assurer que la résultante de leurs actions et l'action de la plaque, se détruiront encore, d'une manière complète, en tout autre point où la force magnétique du globe aura changé en grandeur et en direction. Mais si les déviations de l'aiguille n'ont été qu'imparfaitement détruites, au lieu pour lequel la position de la plaque aura été fixée, il est à craindre qu'elles ne deviennent plus sensibles, et ne reparaissent en d'autres lieux. C'est, en effet, ce que l'expérience a fait voir : les déviations ayant été réduites, au moyen de la plaque, à quelques minutes, au départ de l'Angleterre, elles se sont retrouvées de quelques degrés à de hautes latitudes, dans des circonstances, il est vrai, où elles auraient été encore bien plus grandes, et de 20 à 30 degrés, sans le secours de cet instrument.

M. Barlow a aussi proposé un autre moyen d'employer ce même instrument : on transporte la boussole à terre, et l'on détermine par des essais, s'il est possible, des distances du centre de la plaque, soit au point de suspension de l'aiguille, soit au dessus ou au dessous du plan horizontal mené par ce point, qui soient telles que la déviation de l'aiguille ait le même sens et la même grandeur, pour chaque azimut de la plaque, que la déviation

qui a lieu à bord du vaisseau, pour le même azimut de sa section principale, en vertu des masses de fer qu'il contient. Cela fait, on place le centre de la plaque dans le plan de cette section, aux distances de la boussole qui viennent d'être déterminées : l'auteur suppose ensuite que les actions de ce morceau de fer et du système des autres masses s'ajoutent sans se modifier mutuellement; en sorte que les déviations de la boussole soient doublées dans tous les azimuts, par l'addition de la plaque. Par conséquent, en un lieu quelconque du globe, si l'on observe successivement les angles que fait la direction apparente de la boussole avec la section principale du navire, sous l'influence de la plaque ainsi placée, et lorsque la plaque est assez éloignée de l'aiguille pour que cette influence soit sensiblement nulle, il est évident que l'excès du premier angle sur le second sera la déviation due aux masses de fer du vaisseau, et qu'en retranchant cet excès, du second angle, on aura l'angle compris entre la section principale et le méridien magnétique; ce qui fera connaître la déclinaison vraie, lorsque l'azimut de cette section aura été déterminé par lès procédés ordinaires. Mais l'hypothèse de l'auteur ne peut être rigoureusement exacte, car le fer du vaisseau, en même temps qu'il agit sur la boussole, influe aussi sur l'état magnétique de la plaque; et alors l'action de ce corps sur la boussole n'est plus la même, à bord du navire, qu'elle était à terre, en dehors de l'influence du fer de ce bâtiment. De cette différence, il peut résulter des erreurs dans le calcul de la déviation et de la déclinaison, qui ne soient point insensibles à de hautes latitudes.

Maintenant, je me propose, dans ce mémoire, de dé-

terminer directement l'inclinaison et la déclinaison vraies en un lieu quelconque du globe, d'après les observations de la boussole, faites à bord d'un vaisseau et sous l'influence du fer qu'il contient. Ce fer étant aimanté par la force magnétique de la terre, il est évident que son action sur l'aiguille sera proportionnelle à cette force. De plus, les composantes de cette action, relatives à trois axes rectangulaires, qui passent constamment par les mêmes points du navire, ou sont fixes dans son intérieur, ont pour expressions, des fonctions linéaires, par rapport aux composantes de l'action du globe, suivant ces mêmes axes. C'est sur ce principe unique, résultant de la théorie du magnétisme, que mon analyse est fondée.

La force magnétique du globe est alors facteur commun à tous les termes de l'équation d'équilibre de la boussole, et en disparaît conséquemment. Les inconnues qui restent dans cette équation sont l'inclinaison et l'angle que fait, à chaque instant, le méridien magnétique avec la section principale du navire. Elle renferme, en outre, l'angle compris entre la direction apparente de l'aiguille et cette section, que l'on observe immédiatement, quel que soit l'azimut de cette même section, et qui fournit les données du calcul dans chaque lieu où le vaisseau se trouve. Elle contient, en outre, sous forme linéaire, cinq quantités dépendantes de la totalité et de la distribution du fer que le vaisseau renferme, dont les valeurs pourront toujours se déterminer au lieu de départ du vaisseau, où l'on aura mesuré à terre l'inclinaison et la déclinaison vraies : à cet effet, on fera, à bord du bâtiment, et pour des azimuts différens de sa section principale, un grand nombre d'observations de l'angle

variable avec ces azimuts; il en résultera un pareil nombre d'équations de condition, desquelles on déduira les valeurs des cinq constantes, par la méthode des *moindres carrés*. Cela étant, en un autre lieu quelconque où le vaisseau se sera transporté, il suffira, pour deux directions de la section principale, comprenant un angle connu, d'observer les angles qu'elle fait avec la direction apparente de la boussole; et l'équation d'équilibre, appliquée successivement à ces deux données, fera connaître les valeurs des deux inconnues qu'elle contient. Toutefois, le calcul numérique de ces valeurs pourrait être assez compliqué pour nuire à l'usage de la méthode, si l'on conservait à la question toute sa généralité. Mais dans les vaisseaux, les masses de fer sont généralement distribuées d'une manière symétrique ou à très peu près, de part et d'autre de la section principale; or, cette circonstance rend nulles trois des cinq constantes; et, par suite, les expressions des deux inconnues prennent une forme très simple, et seront très faciles à réduire en nombres. On connaîtra donc, en chaque point de la course du vaisseau, l'inclinaison et la déclinaison vraies, après, cependant, qu'on aura déterminé, par les méthodes astronomiques, les azimuts de la section principale, qui répondent aux deux observations, ou l'un de ces angles et la quantité angulaire dont le vaisseau aura tourné d'une observation à l'autre.

Les masses de fer d'un vaisseau sont aussi situées, en grande partie, au dessous du plan horizontal mené par le point de suspension de la boussole. Il est facile d'en conclure que si, pour fixer les idées, l'axe qui va de la poupe à la proue est d'abord compris dans le méridien

magnétique et dirigé vers le nord, et qu'on fasse tourner le navire horizontalement, ces masses aimantées par l'influence du globe, tendront, dans notre hémisphère, à entraîner le pôle austral de l'aiguille dans le sens du mouvement de la section principale, et à repousser le pôle boréal dans le sens opposé. Or, le calcul montre que pendant cette rotation du vaisseau indéfiniment prolongée, il pourra arriver deux cas distincts : dans l'un, le plus ordinaire, le pôle austral suivra d'abord la section principale jusqu'à une certaine limite; puis il rétrogradera vers le méridien magnétique, le dépassera, y reviendra de nouveau, et ses positions d'équilibre relatives à tous les azimuts de cette section, oscilleront de part et d'autre du méridien; dans le second cas, ce pôle suivra la section principale pendant la première demi-révolution, la précédera pendant la seconde, et passera en même temps que ce plan dans celui du méridien. Ainsi, dans ce second cas, il y aura des directions du vaisseau où l'action des masses de fer l'emportera sur celle du globe, et produira même un retournement complet des deux pôles de la boussole. Le calcul montre également que pour chaque vaisseau le déplacement révolutif de l'aiguille aura toujours lieu, quelle que soit la distribution des masses de fer, en s'éloignant convenablement de l'équateur; mais jusqu'à présent les navigateurs ne se sont pas encore assez approchés du pôle, pour que cet effet ait pu être observé. Il y a aussi un cas singulier qui se rencontrerait difficilement dans la pratique, où les masses de fer seraient tellement disposées dans le navire, qu'en tous les lieux de la terre, l'aiguille demeurerait constamment dans le plan de la section principale.

Non seulement, dans le cas du déplacement révolutif de la boussole, sa déviation n'a pas de *maximum,* mais dans l'autre cas, où il en existe un, il ne répond pas, comme on pourrait le croire, à la direction de la section principale du navire perpendiculaire au méridien magnétique, et peut quelquefois s'en écarter beaucoup. Toutefois, la déviation correspondante à cette direction jouit d'une propriété très digne de remarque. En deux points quelconques du globe, aussi éloignés l'un de l'autre que l'on voudra, les tangentes de cette déviation sont entre elles comme les tangentes des inclinaisons magnétiques. Ce théorème est indépendant de la distribution des masses de fer du navire; il suppose seulement qu'elle soit symétrique des deux côtés de la section principale, et qu'elle ne change pas dans le trajet du point à l'autre de la terre. Pour le vérifier, j'ai pris des observations faites dans les voyages au pôle nord que j'ai cités plus haut.

Dans celui du capitaine Ross, en 1818, on a trouvé à bord de *l'Isabelle,* pour la déviation dont il s'agit, observée à Lerwich (île Schetland), 4° 34′ à l'est du méridien magnétique, quand la section principale du navire était aussi dirigée vers l'est, et 5° 11′ à l'ouest, lorsque cette section était tournée vers l'ouest. La différence de 37′ qui existe entre ces deux déviations peut être attribuée en partie à un petit défaut de symétrie dans la distribution des masses de fer, et en partie aux erreurs inévitables des observations. En même temps l'inclinaison à Lerwich était de 74° 22′. En un point de la baie de Baffin, où l'inclinaison s'élevait à 85° 50′, les déviations que nous considérons ont été 17° 30′ à l'est et 18 à l'ouest. Or, si l'on prend leur moyenne 17° 45′

pour la déviation, en ce lieu de la terre, correspondante à la direction perpendiculaire au méridien magnétique, la proportion des tangentes donne 4° 46′ pour cette déviation à Lerwich; valeur comprise entre les deux déviations mesurées en cet autre lieu, et qui ne diffère de leur moyenne 4° 52′ 30″, que de 6′ 30″. Réciproquement, en prenant cette moyenne et la précédente pour les déviations à Lerwich et à la baie de Baffin, et partant de l'inclinaison 85° 50′, observée dans le second lieu, cette même proportion donne 74° 41′ pour l'inclinaison à Lerwich; ce qui n'excède que de 19′, l'inclinaison 74° 22′ directement mesurée.

A bord de *l'Hécla*, dans le voyage du capitaine Parry, en 1810 et 1819, on a trouvé à North-Fleet (près de Londres), 4° 41′ à l'est, pour la déviation, lorsque la section principale était dirigée vers l'est du méridien magnétique. Celle qui avait lieu, lorsque cette section était tournée vers l'ouest, n'a pas été observée. L'inclinaison était de 70° 30′. En un point de la baie de Baffin, différent de celui de l'observation du capitaine Ross, et où l'inclinaison était de 84° 15′, cette déviation, aussi vers l'est, s'est trouvée de 15° 5′. Or, d'après ces deux inclinaisons et cette dernière déviation, la proportion des tangentes donne 4° 23′ pour la déviation à North-Fleet, ou seulement 18′ de moins que la déviation observée. Réciproquement, en prenant les déviations observées 4° 41′ et 15° 5′, et y joignant l'inclinaison 70° 30′ qui répond à la première, on trouve, par cette même proportion, 83° 52′ pour l'inclinaison à la baie de Baffin, c'est-à-dire 23′ de moins que celle qui a été directement observée. On jugera sans doute remarquable qu'au moyen

de variations de la boussole observées à bord d'un même vaisseau, en deux lieux de la terre aussi éloignés l'un de l'autre, et de l'inclinaison mesurée en l'un de ces deux points, on puisse calculer, à moins d'un demi-degré près, l'inclinaison relative à l'autre.

Dans les diverses applications que j'ai pu faire des formules de ce Mémoire aux observations, le sens des déviations observées a toujours été celui que la théorie indiquait. En grandeur absolue, les différences entre le calcul et l'expérience ont aussi été peu considérables, mais non pas aussi petites cependant que dans les exemples que je viens de citer. Il y a lieu de croire qu'elles diminueraient encore, et pourraient être attribuées entièrement aux erreurs des observations, sur un vaisseau préparé d'avance, de manière que la distribution des masses de fer approchât autant qu'il est possible de la symétrie, de part et d'autre de la section principale. Mais dès à présent l'accord du calcul et de l'observation est bien suffisant pour ne laisser aucun doute sur l'exactitude de la théorie et de ses applications à la pratique.

Puisque le problème présente deux inconnues à déterminer, l'inclinaison et la déclinaison vraies, il y faut employer deux données de l'observation ; celles qu'exigent les formules de ce Mémoire que j'ai citées jusqu'ici, sont les angles de la section principale du vaisseau et de la direction apparente de la boussole, avant et après que l'on a fait tourner cette section d'un angle connu ; mais on peut éviter cette manœuvre au moyen d'autres formules que l'on trouvera également dans mon Mémoire, et dont l'application sera, je crois, plus immédiate, et par conséquent plus commode dans la pratique. Pour

cela je suppose que, sans changer la symétrie des masses de fer, on y ajoute un morceau de ce métal, assez rapproché de la boussole pour en changer notablement la direction, et qui pourra être, par exemple, la plaque de M. Barlow, mais sans qu'elle soit assujétie à faire disparaître ou à doubler les déviations de l'aiguille. Par l'effet de cette addition, les deux constantes contenues dans l'équation d'équilibre prendront des valeurs différentes de celles qu'elles avaient auparavant, que l'on déterminera comme celles-ci au départ du navire, et qui dépendront de la position qu'on aura donnée à la plaque. Cela posé, lorsque le vaisseau sera parvenu en un point quelconque du globe, on observera, sans rien changer à sa direction, et sans connaître même l'azimut de sa section principale, les angles différens que fait cette section avec la direction apparente de la boussole, soit quand la plaque agit sur l'aiguille, soit lorsqu'elle en est assez éloignée pour ne plus exercer une action sensible; puis, au moyen de ces deux données de l'observation, on calculera facilement l'inclinaison et l'angle que fait la direction vraie de la boussole avec la section principale, en sorte qu'il ne restera plus qu'à orienter le bâtiment par les moyens ordinaires, pour connaître la déclinaison vraie au lieu de l'observation.

Quoique les déviations de la boussole produites par le fer des vaisseaux soient l'objet spécial de ce Mémoire, j'ai cependant réuni, dans un premier paragraphe, les formules connues qui se rapportent aux directions et aux oscillations de l'aiguille horizontale et de l'aiguille d'inclinaison. J'ai aussi rappelé, dans ce même paragraphe, le procédé que j'avais indiqué autrefois pour comparer les

intensités de la force magnétique du globe, en deux lieux différens et à des époques éloignées l'une de l'autre, au moyen de deux aiguilles aimantées et librement suspendues, soumises à leur action mutuelle et à celle de la terre, et qui peuvent n'être pas les mêmes à ces deux époques. M. Gauss a fait plus que de l'indiquer, il a mis en pratique un procédé analogue à celui-là, dans lequel cet illustre géomètre a substitué la mesure des directions des aiguilles, à l'observation de leurs oscillations que j'avais proposée. En prenant implicitement pour unité de force l'action attractive ou répulsive des fluides magnétiques, sous l'unité de masse et à l'unité de distance ; en choisissant, en outre, le millimètre, la seconde sexagésimale, la masse dont le poids est un milligramme, pour unités de longueur, de temps, de quantité de matière, M. Gauss a trouvé 4.8085 pour le nombre qui exprimait à Gœttingue et au milieu de 1832, la force magnétique du globe. Pour que l'on en pût conclure le rapport de cette force à la gravité, il faudrait que, sous des masses égales et à la même distance, le rapport de la puissance magnétique à l'attraction newtonnienne nous fût connu. D'après l'observation de la pesanteur à la surface de la terre, la longueur de son rayon, sa densité moyenne déterminée par Cavendish, nous pouvons facilement connaître la mesure de cette attraction, c'est-à-dire la vitesse que l'attraction d'une masse homogène, sphérique et prise pour unité, imprimerait en une unité de temps à un point matériel, d'une nature quelconque ainsi que la masse attirante, et situé à l'unité de distance du centre de ce corps. Mais quant à la mesure absolue du pouvoir magnétique, je ne vois aucun moyen de la mesurer, ni

même de savoir, à la rigueur, si cette puissance varie avec le temps : au lieu du nombre 4,8085, déterminé à Gœttingue, si l'on en trouvait un autre dans le même point du globe, mais à une époque très éloignée de la nôtre, nous ne pourrions pas, en effet, décider si ce changement proviendrait de ce que la force magnétique de la terre aurait varié dans l'intervalle, par quelque cause locale ou générale, ou bien de ce que la puissance attractive ou répulsive, inhérente aux particules du fluide magnétique, serait devenue plus grande ou plus petite. Nous savons seulement que cette puissance est immensément plus grande que l'attraction newtonienne; faute de pouvoir apprécier le rapport de l'une de ces forces à l'autre, nous ne pouvons pas non plus connaître quelle serait la vitesse que l'action magnétique du globe imprimerait au fluide magnétique qui viendrait à se détacher d'une aiguille aimantée. En faisant une supposition convenable sur le rapport de la puissance magnétique à l'attraction universelle, on peut rendre cette vitesse, dans le sens vertical, égal à celle de la lumière, et même beaucoup plus grande; ce qui montre comment une certaine action d'un corps, sur des particules d'une extrême ténuité situées à sa surface, peut les lancer dans l'espace avec une immense vitesse, comme on le suppose à l'égard du fluide lumineux, dans la théorie de l'émission. Dans les suppositions particulières que j'ai prises pour exemples de calcul, le poids du fluide libre, contenu dans l'une des aiguilles dont M. Gauss s'est servi, aurait une grandeur assignable, égale à une très petite fraction de milligramme, et le poids du fluide à l'état neutre, qu'elle renfermait également, demeurerait tout-

à-fait inconnu. Mais il faut observer, à cette occasion, que dans la théorie du magnétisme l'hypothèse que les deux fluides soient impondérables n'est pas essentielle, attendu que ces substances ne sortent jamais des corps de la plus petite dimension, et que les déplacemens intérieurs qu'elles éprouvent dans l'acte de l'aimantation sont regardés comme insensibles. Cette supposition est nécessaire à l'égard du calorique et des deux fluides électriques, parce que le poids des corps n'augmente ni ne diminue jamais d'une manière appréciable, quelque grandes que soient les quantités de chaleur et d'électricité qu'on y introduise. Elle l'est également par rapport au fluide lumineux, qui se meut, dans la théorie de l'émission, avec une excessive vitesse, et qui n'exerce cependant aucune percussion d'un effet appréciable, sur les corps qu'il vient frapper en si grande abondance, ce qui exige que les masses, et par conséquent les poids de ses particules, soient insensibles, relativement aux masses et aux poids des molécules dont sont composées les matières pondérables.

Je joins à cet extrait les principales formules qui sont contenues dans le Mémoire.

Soient θ et ψ l'inclinaison et la déclinaison vraies, ω l'azimut de l'axe qui va de la poupe à la proue, z l'angle que fait la direction apparente de la boussole avec cet axe, a et b deux constantes déterminées au départ du vaisseau, et qui dépendent de la distribution des masses de fer, que l'on suppose symétrique de part et d'autre de la section principale, on aura

$$\text{Cos}\,(\psi-\omega)\sin z + a \tang\theta \sin z = b \sin(\psi-\omega)\cos z.$$

L'azimut ω changeant et devenant ω', soit z' ce que deviendra l'angle z, on aura de même

$$\cos(\psi - \omega') \sin z' + a \operatorname{tang} \theta \sin z' = q \sin(\psi - \omega') \cos z'.$$

Par l'élimination de $a \operatorname{tang} \theta$, entre ces deux équations, et en faisant

$$\omega' = \omega + 2\omega_{,}, \quad \psi - \omega - \omega_{,} = \psi_{,},$$

on obtient cette formule,

$$\operatorname{tang} \psi_{,} = \frac{\sin(z + z')}{b \sin(z - z') \cot \omega_{,} - 2 \sin z \sin z'},$$

dont l'usage est facile à comprendre pour déterminer la déclinaison. L'une des deux équations précédentes fera ensuite connaître l'inclinaison. Dans le cas de $\omega_{,} = 180°$, on aura en particulier

$$\operatorname{tang}(\psi - \omega) = \frac{2 \sin z \sin z'}{\sin(z + z')}.$$

La déviation de la boussole, ou l'angle compris entre sa direction apparente sous l'influence du fer, et sa direction naturelle, sera la différence $z - \psi$. En la désignant par π, quand la section principale du navire est perpendiculaire au méridien magnétique, ou quand on a $\psi - \omega = 90°$, on aura

$$a \operatorname{tang} \theta \sin \pi = b \cos \pi.$$

En un autre lieu, où les angles θ et π deviendront θ' et π', on aura également, pour le même vaisseau,

$$a \operatorname{tang} \theta' \sin \pi' = b \cos \pi';$$

d'où l'on conclut

$$\frac{\text{tang }\theta'}{\text{tang }\pi'} = \frac{\text{tang }\theta}{\text{tang }\pi};$$

ce qui renferme la proportion des tangentes énoncée dans l'extrait précédent.

Soient encore α, β, ζ, ce que deviennent les deux constantes a et b, et l'angle ζ, après l'addition d'une plaque de fer près de la boussole. La première des équations précédentes se changera en celle-ci :

$$\cos(\psi - \omega) \sin \zeta + \alpha \text{ tang } \theta \sin \zeta = \beta \sin(\psi - \omega) \cos \zeta;$$

et de ces deux équations on déduit

$$\text{tang }(\psi - \omega) = \frac{(\alpha - \beta) \sin z \sin \zeta}{b\,\alpha \sin \zeta \cos z - \beta a \cos \zeta \sin z};$$

formule qui pourra remplacer l'expression de tang ψ, pour le calcul de la déclinaison. »

Sur l'emploi de la Lumière polarisée pour manifester les différences des Combinaisons isomériques ;

PAR M. BIOT.

La savante lettre que M. Berzélius vient d'adresser à l'Académie, annonçant l'extension du caractère de l'isomérie à un grand nombre de produits organiques, j'ai cru pouvoir saisir utilement cette occasion de proposer aux chimistes l'emploi des procédés optiques comme

propres à les aider souvent dans l'étude de ces corps, en leur fournissant des indices sensibles pour caractériser leur constitution moléculaire actuelle, soit à l'état d'isolement, soit dans les combinaisons où ils les engagent; sans avoir à craindre, dans ces deux circonstances, aucune chance de décomposition résultante du procédé employé.

Les corps appelés isomères offrent un des cas les plus singuliers de la mécanique chimique. Contenant les mêmes principes pondérables, unis dans les mêmes proportions, ils offrent cependant des affections, ou du moins certaines affections chimiques dissemblables qui obligent à les considérer comme des systèmes moléculaires distincts. Ces deux résultats, en apparence contraires, se concilient aisément, si l'on imagine que, dans le corps dont il s'agit, les groupes complexes, qui exercent l'action chimique sans se désunir, contiennent des nombres différens d'atomes semblables formés par l'union de leurs principes élémentaires; ou bien que ces atomes, en nombre égal, y sont arrangés entre eux différemment; ou, enfin, que ces deux genres de dissemblance ont lieu à la fois. L'idée que l'on s'est formée ainsi du phénomène de l'isomérie, en est même l'expression nécessaire, si les principes pondérables seuls constituent les corps. Elle est du moins la première et la plus simple que l'on ait dû admettre, jusqu'à ce que son insuffisance fût prouvée.

Le choix entre les diverses possibilités que je viens d'indiquer se fait en comparant les proportions pondérables de chaque corps qui s'unissent à d'autres corps pour former des combinaisons du même ordre; mais il

n'est pas toujours également facile de contraindre ces rapports à se manifester.

Par exemple, les huiles essentielles de citron et de térébenthine, amenées par des rectifications successives à un état de composition permanent, ont été reconnues par plusieurs chimistes très habiles comme exactement isomères. Ils y ont alors trouvé pour élémens uniques l'hydrogène et le carbone unis dans la proportion commune de 23 parties en poids du premier contre 177 du second. Mais en les combinant toutes deux avec un troisième corps, l'acide hydrochlorique, il se manifeste entre elles une différence profonde. Chacune se sépare d'abord en deux portions, encore isomères, qui, s'unissant à l'acide, donnent deux produits, l'un liquide, peu étudié jusqu'à ce jour; l'autre solide que l'on a exactement analysé. Or, dans celui-ci, on trouve un poids inégal des deux essences pour l'unité d'acide; le rapport est comme 1 à 2. De là on conclut que le groupe moléculaire qui constitue l'essence de térébenthine et qui s'unit à l'acide, contient en atomes complexes, formés d'hydrogène et de carbone, un nombre double de celui qui constitue l'essence de citron. Toutefois, cette conclusion ne vaut que pour la portion qui donne le produit solide, puisqu'on l'a analysée. D'autant qu'en décomposant ce produit on n'y retrouve plus l'essence même dont il est extrait, mais seulement un liquide encore isomérique avec elle, et qui en diffère par plusieurs caractères physiques extérieurs. Du reste, on ne connaît pas d'autre combinaison fixe où l'on puisse engager les deux essences; et ainsi ce sont là à peu près les seuls indices chimiques que l'on ait sur la diversité de leur

constitution moléculaire. Maintenant, voici ceux qu'y ajoute l'emploi de la lumière polarisée. D'abord, en faisant traverser chacune des deux essences par un rayon de cette lumière, on voit tout de suite que leurs groupes moléculaires sont constitués différemment; car elles agissent en sens contraire sur le rayon, chacune dans le même sens que son hydrochlorate. En outre, l'intensité atomique de l'action, pour être amenée à l'égalité, exige encore à fort peu près ce rapport pondéral de 1 à 2, qu'on avait trouvé dans la combinaison chimique solide, comme M. Dumas l'a remarqué lorsque j'ai présenté ces expériences de comparaison à l'Académie. Enfin, le liquide qu'on retire de cette combinaison, quand on la décompose, peut être étudié de même. C'est ce que j'ai eu l'occasion de faire pour celui que donne l'essence de térébenthine, d'abord sur un échantillon que M. Dumas m'avait remis, puis sur d'autres d'une diaphanéité parfaite, que M. Oppermann avait bien voulu m'adresser, après les avoir préparés lui-même avec les plus grands soins. On y reconnaît alors une dissemblance intime avec l'essence primitive, comme l'annonçait la différence des caractères extérieurs; ce qui d'ailleurs ne contrarie en rien leur isomérie (1). Les notions ainsi ob-

---

(1) Le liquide que M. Dumas m'avait remis, et dont il avait lui-même constaté l'isomérie avec l'essence de térébenthine, m'a offert un pouvoir rotatoire de même sens qu'elle, mais sept fois moindre en intensité. Le rapport exact était 7,062. L'essence à laquelle je le comparais était la même que M. Dumas avait employée pour le produire, et dont il avait bien voulu aussi me remettre une certaine quantité. Les deux échantillons du produit analogue que j'ai reçus de M. Oppermann sont d'une diaphanéité parfaite. Ils ont été séparés de toute

tenues directement sur la constitution des groupes moléculaires, tant des deux essences que des produits combinés qu'on en dérive, ne peuvent-ils pas être de quelque secours à la chimie, dans ce cas où elle en a si peu? ne fût-ce que pour fixer des limites expérimentales à ses interprétations.

L'utilité d'une semblable épreuve est encore plus évidente lorsqu'on ne connaît aucun corps qui forme, avec

---

trace d'acide par une dernière distillation, où le liquide était amené en vapeur sur du potassium soigneusement préparé. Leur constitution physique est dissemblable. L'un d'eux se prend tout entier en très beaux cristaux parfaitement définis lorsque la température descend à 10° au dessus de zéro, comme M. Oppermann l'avait observé; l'autre, dans les mêmes circonstances, ne donne que partiellement de semblables cristaux, et le reste demeure fluide. Ces produits se trouvant ainsi suffisamment distingués de l'essence par les caractères précédens; je les ai conservés intacts pour les employer comparativement avec la combinaison liquide et avec le produit qu'on en retire, si je parvenais à m'en procurer. Quant au produit solide, appelé le camphre artificiel, j'ai publié depuis long-temps les observations que j'avais eu occasion d'en faire. Le pouvoir rotatoire primitif de l'essence s'y conserve pour le sens qui est aussi dirigé vers la gauche, et même, autant que j'ai pu le voir, pour l'intensité. Je n'ai pu observer l'hydrochlorate d'essence de citron que sur une très petite quantité que M. Dumas m'avait remise. Il m'a paru agir aussi dans le sens de l'essence, c'est-à-dire vers la droite; mais il faudrait pouvoir répéter l'observation sur une quantité un peu plus notable pour constater complétement le fait et mesurer l'intensité de l'action.

Les analyses que j'ai rappelées ici sont tirées, 1° des recherches de M. Thenard, Mémoires d'Arcueil, tome II, et Traité de Chimie, sixième édition, tome IV; 2° de la thèse publiée par M. Dumas et de son Traité de Chimie, tome V; enfin de l'excellent mémoire composé par MM. Blanchet et Sell, Annales de Pharmacie, tome VI, et Journal de Pharmacie, n° IV, 20e année.

les substances isomères, des combinaisons de même ordre où leurs groupes propres entrent en diverses proportions. Tel est le cas des acides tartrique et paratartrique. L'analyse chimique leur trouve une composition identique. Les expériences jusqu'ici connues paraissent établir que, dans toutes leurs combinaisons de même ordre, avec d'autres substances, chacun d'eux porte exactement les mêmes proportions. Leur correspondance se conserve jusque dans la série des modifications qu'ils parcourent, quand on agit sur eux de la même manière pour les détruire. Néanmoins, leur mode différent de cristallisation, surtout leur solubilité inégale quand ils sont désagrégés, inégalité qui se communique à plusieurs de leurs sels, suffit pour prouver indubitablement que leur constitution moléculaire est différente; et ce sont là, je crois, les seuls caractères de dissemblance par lesquels la chimie les distingue. Mais dissolvez-les dans l'eau pour les désagréger, et faites passer un rayon de lumière polarisée à travers leurs solutions, la diverse constitution de leurs particules deviendra aussitôt visible. Car l'acide tartrique agira sur cette lumière par un pouvoir moléculaire sensible, mesurable, qu'il portera dans tous les tartrates; tandis que, dans les mêmes circonstances, aucune action appréciable de ce genre ne se montrera avec l'acide paratartrique, ni avec ses sels.

La même méthode, je dirais volontiers le même réactif, manifeste immédiatement la diverse constitution d'un grand nombre d'autres substances isomères. M. Berzélius reconnaît aujourd'hui pour isomères le sucre de canne, la gomme arabique, l'inuline, la fécule, la dextrine. Je n'ai point à discuter cette opinion de l'illustre

chimiste. Il se peut que les analogies de la science qu'il cultive lui dictent ces rapprochemens. S'ils se multiplient, et s'ils sont reconnus nécessaires, il deviendra de plus en plus probable que les seuls principes pondérables ne constituent pas les corps, ou du moins ne déterminent pas complétement leurs propriétés, ce qui n'a rien que de très possible. Quoi qu'il en soit, les substances qui viennent d'être nommées montrent à l'instant des diversités d'affections moléculaires aussi variées que profondes quand on les étudie par la lumière polarisée. Le sucre de canne et la fécule désagrégée dévient les plans de polarisation dans un même sens, vers la droite. Mais leur action est très inégale en intensité, et elle est modifiée d'une manière toute diverse quand on expose ces deux substances à des agens chimiques qui les altèrent progressivement et les transforment dans d'autres produits. La gomme arabique et l'inuline, dissoutes dans l'eau, agissent sur le rayon polarisé en sens contraire des précédentes. Elles dévient ses plans de polarisation vers la gauche; et les réactifs chimiques modifient aussi cet effet tout différemment (1). La plupart de

---

(1) Lors des premières recherches que nous avons faites, M. Persoz et moi, sur la dextrine, nous nous assurâmes que l'inuline dissoute dans l'eau exerçait la rotation en sens contraire de cette substance, c'est-à-dire vers la gauche. Je viens de vérifier de nouveau ce fait. J'ai constaté de plus que l'acide sulfurique étendu ne change point le sens de rotation de l'inuline, même quand on chauffe le mélange jusqu'à le faire bouillir pendant plusieurs minutes, comme M. Frémy l'a vu avec moi. Le contraire arrive pour la gomme arabique dans les mêmes circonstances, comme nous l'avons prouvé,

ces réactions peuvent être rendues à volonté lentes ou soudaines. On peut suivre leur progrès pendant des années entières sous les influences combinées du temps et des diverses températures, ou les voir s'accomplir en un moment. Les produits formés ont aussi généralement des pouvoirs rotatoires propres qui sont dissemblables. Le progrès de leur formation l'est aussi ; et lorsqu'il se termine définitivement par une transformation en matières sucrées, comme cela a lieu pour les quatre substances que je viens de comparer, ces sucres se montrent moléculairement distincts dans leurs actions rotatoires. Tout cela ne peut-il pas être de quelque secours à la chimie pour étudier des substances qui lui semblent identiques dans leur composition, et que parfois elle peut difficilement amener à manifester des affections atomiques d'une dissemblance certaine ?

Que l'on me permette de citer l'amidon comme exemple : M. Berzélius reconnaît que les analyses faites par M. Payen, sur cette substance et sur la dextrine, sont exactes. Les commissaires nommés par l'Académie pour les examiner en ont porté le même jugement. Or, qu'ont prouvé ces analyses ? C'est que, lorsque la fécule, qui est

---

M. Persoz et moi, dans le travail que je viens de rappeler. La rotation primitive de la gomme qui s'exerce aussi vers la gauche comme celle de l'inuline, s'affaiblit peu à peu sous l'influence de l'acide avec abandon d'une matière précipitée, et elle passe enfin à droite où elle se fixe quand le produit liquide est transformé en sucre. Cette inversion n'ayant pas lieu pour l'inuline, le sucre qu'elle donne par sa transformation, comme les chimistes l'ont reconnu, doit avoir la rotation de même sens qu'elle, ce qui le rend sous ce rapport analogue à celui que produit le sucre de canne interverti par les acides étendus.

primitivement un globule organisé de dimension sensible, a été suffisamment désagrégé pour que ses groupes moléculaires puissent entrer en combinaison chimique avec d'autres substances, quel que soit le degré de cette atténuation et la nature des principes chimiques ou des procédés mécaniques employés pour l'opérer, les groupes moléculaires ainsi obtenus offrent toujours la même composition élémentaire et la même capacité de combinaison; de sorte que leur formule atomique ou rationnelle, comme on l'appelle, est aussi la même. Mais voilà précisément ce qu'annonçait l'identité de sens et d'énergie de leur action sur la lumière polarisée, dans les divers états dont il s'agit; et M. Payen s'est plu à reconnaître que c'est la constante identité de ces indices moléculaires qui a guidé et soutenu sa persévérance dans les recherches délicates qui l'ont conduit à ces conclusions (1).

J'oserai dire que les mêmes indices devancent aujourd'hui les résultats de la chimie, en manifestant des dissemblances d'actions moléculaires dans des circonstances d'isomérie auxquelles elle n'a pas encore appliqué ses procédés d'investigation. Il n'y a rien de plus rigoureusement isomérique qu'une solution aqueuse d'acide tartrique, amenée temporairement à des températures de

---

(1) M. Berzélius cite le salep comme isomère à l'amidon. Cela est très naturel puisque le salep est aussi une fécule, car les analyses faites par M. Payen sur des fécules très diverses lui ont toujours donné la même composition identiquement; et moi-même j'avais déjà antérieurement constaté cette identité par les procédés optiques pour les fécules de panais et de pomme de terre, lorsque la première était séparée par de nombreux lavages du sucre de canne auquel on la trouve ordinairement associée dans la racine du panais.

quelques degrés différentes, dans des vases clos. Mais la lumière polarisée montre que les affections moléculaires de ces solutions varient progressivement avec le degré du thermomètre, et reviennent au même état primitif quand la température est revenue au même degré. Peut-on croire que ces variations n'en occasionneraient pas de correspondantes dans les propriétés chimiques des groupes, si l'on avait des réactifs assez délicats pour les apprécier?

Enfin, aux exemples multipliés que l'on pourrait donner de ces applications, je me bornerai à ajouter que le même mode d'observation peut souvent servir pour apprécier, et rendre en quelque sorte oculairement sensibles, les modifications temporaires d'état que certaines substances subissent quand elles se combinent avec d'autres douées du pouvoir rotatoire. C'est ce que M. Péligot, par exemple, pourra aisément constater sur les combinaisons solubles qu'il a formées avec les différentes espèces de sucres, s'il veut leur appliquer les méthodes que je viens d'indiquer. Et elles ne seraient pas moins propres à compléter les caractères des transformations progressives que M. Frémy a opérées dans l'acide tartrique par la chaleur; ce que je puis inférer en toute assurance, des occasions que ces deux jeunes et habiles chimistes m'ont données d'observer quelques uns de leurs produits. En général, lorsqu'on entre un peu profondément dans l'étude intime des corps, on ne tarde pas à reconnaître qu'il faut les soumettre aux épreuves les plus variées pour deviner les mystères de leur constitution; et plus la nature des procédés qu'on peut leur appliquer est différente, plus les caractères qu'ils nous

révèlent sont précieux à combiner, à cause de l'éloignement des conditions mécaniques que nous pouvons alors rattacher ensemble. Aurait-on pu croire, il y a quelques années, que les impressions produites sur les liquides en mouvement, par les vibrations d'un instrument de musique, seraient l'indice le plus immédiatement propre à mettre en évidence le mode physique par lequel s'opère leur écoulement!

Extrait d'une Lettre de M. Erman fils *à* M. Arago *sur la Température de la terre en Sibérie.*

J'ose me flatter que vous verrez avec quelque intérêt les passages de mon journal historique qui ont trait à la climatologie de l'Asie septentrionale, et je me permets même à cet égard de diriger votre attention sur les pages 242 et suivantes de ce livre.

J'y ai résumé mes données sur le climat de la ville de Iakoutzk. Le fond d'un puits, que M. Scherguin, négociant de cette ville, y avait fait creuser alors jusqu'à 50 pieds anglais, dans l'espérance de trouver à la fin des couches dégelées et capables de fournir de l'eau, se maintenait, toutes les fois que j'en faisais l'expérience, à la température de — 6° de l'échelle de Réaumur. La température de la surface du sol ne devait donc pas surpasser ce degré, quoique l'endroit où je l'observais ne soit que par 62° 1′ 29″ de latitude. Ce résultat ne laissa pas de me paraître éminemment paradoxal; mais je l'ai constaté

depuis par le calcul des observations sur la température de l'air, exécutées dans la même ville pendant plusieurs années consécutives, avec des thermomètres que j'ai soigneusement comparés aux miens. Voici quelques résultats de ces observations :

Température de l'air dans la ville de Iakoutzk durant l'année 1827 (1).

Moyenne des mois de :	6 h. matin.	2 h. soir.	9 h. soir.
Janvier......	—28°,8	—27°,9	—28°,4
Février......	—34 ,0	—30 ,4	—32 ,8
Mars.........	—21 ,9	—13 ,5	—17 ,7
Avril	—10 ,6	— 0 ,7	— 6 ,6
Mai..........	+ 1 ,7	+ 6 ,8	+ 2 ,5
Juin	+ 9 ,9	+15 ,9	+ 9 ,6
Juillet......	+14 ,4	+21 ,2	+13 ,2
Août.........	+11 ,2	+18 ,1	+11 ,7
Septembre...	+ 3 ,0	+ 8 ,0	+ 3 ,8
Octobre	— 9 ,2	— 4 ,8	— 8 ,3
Novembre....	—20 ,2	—18 ,3	—19 ,9
Décembre....	—33 ,3	—31 ,9	—32 ,9

Vous conclurez de ces observations, tout comme je l'ai

(1) Toutes ces températures sont mesurées en degrés du thermomètre de Réaumur ; elles se rapportent à un hiver tempéré, car en 1828, le froid du mois de janvier était beaucoup plus rigoureux. On a observé :

	6 h. matin.	2 h. soir.	9 h. soir.
Janvier 1828. . .	—38°,3	—35°,7	—37°,0

Le mercure ne dégelait donc pas pendant trois mois de suite. Dans des années ordinaires il n'est solide que pendant deux mois.

fait dans le volume ci-joint, que *la température moyenne à Iakoutzk est parfaitement d'accord avec la température des couches supérieures que j'y avais observée, en portant mon thermomètre à 50 pieds anglais au dessous de la surface.* Or, cela étant, il s'ensuivait nécessairement qu'en creusant plus avant, on n'atteindrait pas de couches dégelées avant que l'accroissement de chaleur dû au rapprochement du centre du globe ne fût monté à 6° de l'échelle de Réaumur. Les expériences que l'on a faites jusqu'ici dans les puits d'exploitation en Europe et celles que j'ai faites dans les mines de l'Oural, portaient cet accroissement à 1° de Réaumur, pour 90 à 100 pieds de France. Je n'attendais donc le dégel pour Iakoutzk qu'à une profondeur de 500 à 600 pieds de France. (*Relat. hist.*, tome II, page 251.)

Les observations que M. Scherguin a faites depuis mon départ de Iakoutzk, et pendant que l'on poussait le creusement jusqu'à 400 pieds anglais, confirment parfaitement ce que j'ai avancé sur la température moyenne de l'air et du sol à cet endroit, car on y a trouvé depuis,

à 77	pieds anglais;	température	—5°,5 R.
119	»	»	—4°,0
382	»	»	—0°,5

mais elles indiquent en même temps pour les couches qui composent le terrain de cette contrée, un accroissement de chaleur en raison de 1° R. environ par 60 pieds anglais, c'est-à-dire, une augmentation beaucoup plus rapide que celle que l'on observe ailleurs.

On ne saurait, je crois, expliquer ce phénomène qu'en attribuant aux terrains de l'Asie septentrionale, plus de

faculté conductrice pour la chaleur, que n'en possèdent les parties du globe que nous habitons; et ce résultat serait d'autant plus frappant, qu'il vient en quelque sorte à l'appui d'une autre conséquence du même genre. En effet, les variations excessives de température que l'on observe à Iakoutzk et dans d'autres endroits de la Sibérie orientale, pendant le cours d'une année solaire, nous portent à admettre que la surface de la terre y est douée d'un pouvoir de rayonnement et d'absorption thermique, de beaucoup supérieur à celui de l'Europe.

Sur un Puits foré à Saint-André (département de l'Eure), à 263 mètres de profondeur, et sur la Température constatée à 253 mètres ;

PAR M. WALFERDIN.

La commune de Saint-André (département de l'Eure) est presque entièrement privée d'eau ; quelques mares qui se forment dans l'argile plastique, à la surface du sol, et qui se dessèchent pendant l'été, et un seul puits ordinaire de 75 mètres de profondeur, ne suffisent point à ses besoins journaliers. Aussi a-t-elle été, dans ces derniers temps, une des premières à faire l'essai d'un forage artésien. Un trou de sonde a été pratiqué par les soins persévérans de M. Mulot à 263 mètres de profondeur.

On a traversé,

dans l'argile plastique.....	13^{m},52
dans la craie blanche......	122 ,46
dans la craie marneuse....	29 ,24
dans la glauconie.........	13 ,64
et dans les sables verts....	84 ,36
	263^{m},02

Mais, alors, les sables sont devenus mouvans, et la partie inférieure des tubes fréquemment dégorgée, s'est remplie elle-même de sables sur une hauteur de plusieurs mètres.

A une telle profondeur, l'ascension des sables est souvent l'indice de la présence, à peu de distance du point où l'on est parvenu, des nappes d'eau qui tendent à remonter; et il est vivement à regretter que les travaux aient été alors suspendus. Comme on vient de le voir, la craie avait été entièrement traversée, et la question de la présence des eaux jaillissantes dans les sables et argiles inférieurs à la craie, que tant de circonstances diverses peuvent rendre incertaine, question si importante pour la théorie des puits artésiens en général, et surtout pour le forage de Grenelle, aujourd'hui poussé à plus de 400 mètres, était vraisemblablement sur le point d'être résolue dans celui de Saint-André, au moment où les travaux ont cessé.

Avant qu'ils ne fussent arrêtés, j'ai pu déterminer, avec tout le soin possible, la température à 253 mètres (778 pieds), sur 263 mètres de profondeur, la cuillère dans laquelle les instrumens ont été placés et une couche compacte de sables remplissant un espace de 10 mètres environ.

J'ai fait descendre, le 18 juin dernier, deux de mes thermomètres à déversoir, enfermés chacun dans un tube de cristal soudé à la lampe à ses deux extrémités, où ils sont complétement à l'abri de la pression qui changerait notablement les résultats à cette profondeur. Après dix heures d'immersion, l'un d'eux a marqué 17°,96 c., et l'autre 17°,93 c.

Ainsi, en admettant que la température est constante à la profondeur à laquelle l'expérience a été faite, on peut conclure de ces deux notations une température de 17°,95.

Mais, pour en déduire l'accroissement proportionnel de la température en raison de la profondeur, les données auxquelles on a le plus souvent recours ont manqué : la température moyenne du plateau de Saint-André n'est pas connue, et l'on ne trouve même dans un rayon de une à deux lieues, aucune source qui en puisse donner une indication approximative ; mais j'ai pris pour point de départ la température du seul puits qui existe dans la commune, et j'ai trouvé, à la profondeur de 75 mètres (230 pieds), la température du puits Saint-André, situé à 13 mètres de distance du puits Mulot, de 12°,2 c.

Ainsi, 17°,95 — 12°,2 = 5°,75 d'augmentation pour 178 mètres ou 30 mètres 95 par degré centigrade.

J'avais fait descendre en même temps dans le trou de sonde deux thermométrographes enfermés chacun dans un tube en cuivre destiné à les garantir de la pression ; et quoique les indications qu'ils ont données ne soient pas susceptibles d'être admises, il me paraît utile d'en

signaler le résultat aux personnes qui se livrent à ce genre d'observations.

L'un des thermométrographes a indiqué 19°,2 c., et l'autre 15°,8 c.

Ainsi, le thermométrographe n° 1 a indiqué une différence en *plus* sur la température constatée par mes deux thermomètres à déversoir de 1°,25, et le n° 2 une différence en *moins* de 2°,15.

Voici comment s'expliquent ces différences : quoique le tube qui contenait le thermométrographe n° 1 ait été fermé avec soin, une certaine quantité d'eau y avait pénétré, et l'on conçoit que la pression exercée sur la cuvette de l'instrument ait fait monter la colonne de mercure qui pousse l'index, de 1°,25 en plus. Le tube qui contenait le thermométrographe n° 2 n'avait point pris eau. L'instrument était par conséquent resté à l'abri de la pression, mais son index mobile s'était déplacé par suite des secousses que l'instrument reçoit nécessairement pendant qu'on le ramène à la surface du sol, et ces secousses l'ont fait descendre de 2°,15.

Ainsi, et pour deux causes différentes, chaque thermométrographe a donné une indication fausse, l'une en *plus* et l'autre en *moins*. Je cite cet exemple pour faire voir avec quelle circonspection doivent être admises, pour en déduire la loi d'accroissement des températures souterraines, les observations obtenues à de grandes profondeurs, au moyen d'instrumens à index, surtout lorsque ces observations n'ont pas été faites avec plusieurs instrumens à la fois, et lorsqu'ils n'ont pas été complétement garantis des effets de pression.

Résultat de diverses observations faites à de grandes profondeurs dans le bassin de Paris.

Dans l'expérience à laquelle M. Arago a bien voulu me faire concourir pour la détermination de la température du puits de Grenelle, à 400 mètres de profondeur, on a trouvé 23°,5 c.

Si, au lieu de déduire, comme on le fait ordinairement, de cette indication la température moyenne de la surface du sol, on recherche, comme l'a proposé M. Arago, à une certaine profondeur, un point de température constante; et si l'on prend, par exemple, à Paris, pour point de départ la température constante (11°,7), des caves de l'Observatoire, à la profondeur de 28 mètres, on a pour un degré centigrade 31^{m},5 (1).

Dans la seconde expérience que j'ai répétée plus tard, dans le même forage, j'ai trouvé, à la même profondeur, 23°,75 c. ou, en partant de la température constante et de la profondeur des caves de l'Observatoire, par chaque degré 30^{m},87 (2).

J'avais précédemment constaté à la profondeur de 173 mètres dans le puits foré de l'Ecole Militaire, distant du puits de Grenelle de 600 mètres environ, et pratiqué comme lui dans la craie, une température de 16°,4 c. (3).

En déduisant de cette notation la température con-

---

(1) Compte rendu des séances de l'Académie des Sciences, 1er semestre 1837, p. 783.

(2) Idem, p. 977.

(3) Idem, 1er semestre 1836, p. 514.

stante et la profondeur des caves de l'Observatoire, on a pour un degré 30m,85.

Enfin, on vient de voir que la température du puits foré à Saint-André était, à 253 mètres, de 17°,95 c. qui, déduction faite de celle que j'ai constatée à 75 mètres de profondeur, donne pour un degré centig. 30m,95.

Ainsi, il résulte d'observations diverses faites de 173 à 400 mètres de profondeur que la proportion d'après laquelle la température croît avec la profondeur *dans le terrain de craie*, paraît être régulière dans le bassin de Paris.

Il serait important de constater maintenant par des expériences faites avec précision, si, dans la partie moyenne, et dans la partie inférieure des terrains secondaires, la température croît avec la profondeur dans la même progression, et c'est sur ce point que je me propose de diriger mes recherches.

Note sur une nouvelle Combinaison de Cyanogène et de Fer;

PAR M. PELOUZE.

Lorsqu'on fait passer un excès de chlore dans une dissolution de cyanoferrure ou de cyanoferride de potassium, la liqueur se colore en rouge vineux, et acquiert une odeur vive, pénétrante, dans laquelle on distingue

la présence du chlorure de cyanogène, de l'acide prussique et du chlore.

Abandonnée à elle-même au contact de l'air, ou mieux portée à l'ébullition, elle laisse déposer une poudre verte, légère, insipide, formée de cyanogène, de fer, d'oxide de fer et d'eau, dans des rapports qui sont très variables, et qui semblent annoncer, dans cette poudre, un mélange de plusieurs matières différentes.

Exposée au contact de l'air, cette poudre verte bleuit peu à peu, et acquiert les propriétés du bleu de Prusse. A 180°, elle perd du cyanogène, de l'eau, un peu d'acide prussique, et dans l'espace de quelques instans, elle devient d'un bleu pourpré très riche et très intense.

Pour la débarrasser de l'oxide de fer qu'elle renferme toujours, et du bleu de Prusse qu'on y trouve quelquefois, il faut la mêler avec 8 à 10 fois son poids d'acide hydrochlorique concentré, et porter la liqueur à l'ébullition. L'oxide de fer se dissout, le bleu de Prusse se détruit, et l'on juge que l'opération est terminée, lorsqu'une petite quantité de la liqueur filtrée cesse de précipiter et de se colorer en bleu par l'eau.

Le résidu vert, bien lavé, est desséché dans le vide jusqu'à ce qu'il n'y perde plus de son poids.

C'est alors une combinaison parfaitement pure, ayant pour formule :

$$Fe\,Cy^2 + Fe^2\,Cy^6 + 4H^2\,O.$$

Elle contient plus de cyanogène que le bleu de Prusse, et dès lors sa transformation en cette dernière substance, opérée par la chaleur ou par le contact prolongé de l'atmosphère, s'explique avec facilité.

La quantité d'eau que renferme cette matière est remarquable, car son hydrogène est en proportion exactement convenable pour faire, avec le cyanogène de l'acide prussique et avec le fer, un oxide correspondant au degré même de cyanuration de ce métal ; c'est ce qu'indiquent les formules suivantes :

$$Fe\,Cy^2 + Fe^2\,Cy^6 + 4.H^2\,O = Fe\,O + Fe^2\,O^3 + 4.H^2\,Cy^2.$$

La nouvelle matière correspond à l'oxide de fer magnétique, et son existence fait pressentir celle d'un chlorure analogue, qui jusqu'ici n'a pas encore été trouvé.

Ce cyanure est beaucoup plus stable que le bleu de Prusse. Ce n'est que par une ébullition soutenue pendant des heures entières, que l'acide hydrochlorique fumant le décompose.

La liqueur qui en résulte contient un mélange de chlorure et de chloride de fer.

Le chlore le détruit plus difficilement encore.

Une lessive de potasse caustique l'altère subitement et le convertit en peroxide de fer qui se précipite, et en un mélange de cyanoferrure et de cyanoferride de potassium, qui se dissolvent.

D'après la quantité de peroxide de fer précipité, il est vraisemblable que cette décomposition s'effectue de la manière suivante :

$$6Fe\,Cy^2 + 6Fe^2\,Cy^6 + 24.H^2\,O + 15K\,O =$$
$$\underbrace{5Fe^2\,O^3 + 24.H^2\,O}_{} + \underbrace{Fe^2\,Cy^6 + 3K\,Cy^2}_{\text{1 at. sel rouge.}} + \underbrace{6Fe\,Cy^2 + 12.K\,Cy^2}_{\text{1 at. sel jaune.}}$$

L'ammoniaque le décompose de la même manière,

mais il est nécessaire que son contact soit plus prolongé.

J'ai constaté que la matière verte dont je viens de parler, prend naissance dans un assez grand nombre de circonstances. C'est elle qui salit les premières cristallisations du cyanoferride de potassium obtenu par la méthode de M. L. Gmelin.

Il s'en produit beaucoup lorsque des liqueurs acides sont en contact, surtout à chaud, avec le sel précédent ou avec du cyanoferrure de potassium.

Recherches sur les Corps Gras;

PAR MM. J. PELOUZE ET FÉLIX BOUDET.

PREMIÈRE PARTIE.

Il résulte des observations publiées par l'un de nous, en 1832, que l'acide hyponitrique, aussi bien que le nitrate acide de mercure préparé d'après la méthode de M. Poutet, transforment l'huile d'olive et plusieurs autres huiles non siccatives en une matière grasse particulière qui a reçu le nom d'*élaïdine*, tandis que ces agens n'apportent aucune modification analogue dans la constitution des huiles siccatives.

Ce fait a été notre point de départ. Nous nous sommes proposé d'analyser l'action de l'acide hyponitrique sur les corps gras en général, et de nous rendre un compte

exact de tous les phénomènes auxquels elle donne naissance.

On admet depuis long-temps dans les huiles deux principes immédiats distincts : l'oléine et la margarine.

Il était nécessaire, au début de nouvelles expériences, d'agir séparément avec l'acide hyponitrique sur chacune de ces substances, afin de simplifier l'étude de leur transformation en élaïdine.

Nous avons été ainsi conduits à rechercher dans les matières grasses l'oléine et la margarine pures, c'est-à-dire telles que les chimistes ne les avaient pas encore obtenues.

Nous n'avons pas mieux réussi que M. Chevreul à isoler l'oléine des dernières traces de margarine qu'elle retient, quelques procédés que l'on emploie pour la purifier ; mais nous avons constaté qu'il existait deux oléines essentiellement distinctes : l'une, que l'on rencontre dans les huiles non siccatives d'amandes douces, d'olive, de noisette, dans la graisse humaine, dans celle de porc, etc. ; l'autre, qui constitue la plus grande partie des huiles siccatives de lin, de noix, de pavot, de chenevis, l'huile liquide de beurre de coco, etc., etc.

Dans les huiles, les deux oléines tiennent en dissolution une margarine toujours identiquement la même, car nous avons toujours réussi à en extraire un acide margarique fusible à 60°.

Dans la partie liquide de la graisse humaine, l'oléine dissout encore de la margarine ; dans celle de porc, elle est associée à la stéarine.

Ces deux oléines se distinguent entre elles par leur solubilité très différente dans différens véhicules, parce

que l'une est siccative tandis que l'autre ne l'est pas; parce que l'une reste liquide, quelle que soit la proportion d'acide hyponitrique que l'on fasse agir sur elle, tandis que l'autre est transformée en élaïdine; enfin, parce que la première contient toujours une proportion d'hydrogène beaucoup moins considérable que la seconde.

D'ailleurs, les acides oléiques, fournis par ces deux oléines, ont aussi une composition différente, et l'acide hyponitrique transforme l'un en acide élaïdique, tandis qu'il est sans action analogue sur l'autre.

Si nous avons échoué dans nos efforts pour obtenir l'oléine pure, nous avons été plus heureux relativement à la margarine que nous avons rencontrée dans l'huile de palme.

Cette huile, qui provient suivant les uns du *cocos butyracea,* suivant les autres du brou de *lavoira elaïs*, a été pour nous la source de plusieurs observations inattendues.

L'huile de palme récente a une odeur aromatique, une couleur jaune rougeâtre, et une consistance butireuse; elle entre en fusion vers 27°. Notre but, en l'examinant, étant d'y rechercher la margarine, nous l'avons soumise d'abord à l'action de la presse pour en séparer la partie liquide; la masse solide que nous avons recueillie, traitée par l'alcool bouillant, lui a cédé 1/8 de son poids environ d'une substance acide, soluble dans l'eau de potasse faible, et formée d'acides margarique et oléique.

La partie insoluble de l'huile de palme, dépouillée de l'oléine qui l'accompagnait au moyen de dissolutions

successives dans l'éther, et de la pression, nous a présenté les propriétés d'un principe immédiat parfaitement pur. Cette substance se dissout en toute proportion dans l'éther à chaud, et cristallise par le refroidissement de la dissolution : elle est peu soluble dans l'oléine, elle se congèle à + 50°, et les alcalis la transforment exclusivement en acide margarique, fusible à 60°, et en glycérine. C'est la margarine que l'on avait jusqu'ici vainement tenté d'obtenir pure. L'existence des acides margarique et oléique à l'état de liberté dans l'huile de palme récente et dans la proportion d'un tiers de son poids, était certainement un fait digne d'attention; il devint surtout intéressant lorsque l'expérience nous eut montré que l'huile de palme, à mesure qu'elle devenait plus ancienne, prenait un point de fusion plus élevé, et contenait une proportion d'acide gras plus considérable, à tel point que de deux échantillons que nous avons essayés, l'un fusible à 31°, a fourni la moitié de son poids d'acides gras, tandis qu'un autre à 36° en renfermait les quatre cinquièmes.

Il était évident, d'après ces observations, que l'huile de palme s'acidifiait spontanément. Que devenait la glycérine pendant que cette acidification s'opérait? Etait-elle détruite? était-elle simplement éliminée, comme les acides eux-mêmes?

En traitant l'huile de palme récente par l'eau, filtrant et évaporant, nous avons reconnu que cette huile contenait aussi de la glycérine libre. Cette glycérine existait en assez grande quantité dans l'huile nouvelle ; mais au lieu de devenir plus abondante, à mesure qu'on la recherchait dans une huile plus ancienne, sa proportion

diminuait, et on la trouvait associée à un acide gras qui semblait se former aux dépens de ses élémens, et qui présentait les caractères de l'acide sébacique.

Nous ne saurions encore indiquer avec assurance la cause de la saponification spontanée de l'huile de palme, bien que nous ayons déjà fait plusieurs tentatives dans le but de la découvrir; mais l'opinion qui nous paraît la plus vraisemblable, c'est qu'il existe dans l'huile de palme un ferment particulier qui doit être aux corps gras ce que la levure de bière est au sucre, ce que l'émulsine est à l'amygdaline.

La découverte de la glycérine dans l'huile de palme nous a rappelé une ancienne observation de M. Guibourt, sur l'existence d'une matière sucrée liquide dans l'eau du lavage du beurre de Galam, extrait du *bassia butyracea* (famille des sapotées). M. Guibourt avait regardé cette matière sucrée comme étrangère à la matière grasse; nous avons tout lieu de penser qu'elle n'est pas autre chose que la glycérine résultant de son altération.

Le succès des recherches que nous avions entreprises sur l'huile de palme nous fit jeter les yeux sur quelques substances analogues que nous avons successivement étudiées.

Nous avons retrouvé dans la partie solide de la graisse humaine et du beurre de muscade (myristica moschata), la même margarine que nous avons signalée dans l'huile de palme.

L'huile d'illipé, produite par un arbre de la famille des sapotées, est formée au contraire d'une certaine quantité d'oléine associée à de la stéarine qu'il est très facile d'en extraire par la pression et la dissolution.

L'huile de coco nous a fourni un résultat remarquable et inattendu. La graisse solide qu'elle renferme, et qui sert dans quelques parties de l'Afrique à fabriquer des bougies, n'est autre chose que l'élaïdine, substance que l'art seul avait fait connaître jusqu'à ce jour.

Enfin, nous avons trouvé dans le beurre de cacao, et dans la partie solide de l'huile d'olive, deux composés dont la découverte simplifie beaucoup l'idée qu'on avait pu se former jusqu'ici des parties solides de certains corps gras.

On sait depuis long-temps que les parties solides des diverses huiles fixes, dégagées par la pression et les dissolvans des liquides qui les accompagnent, offrent des points de fusion très différens. Cette circonstance était d'autant plus difficile à expliquer que la saponification transforme toutes ces substances, quelle que soit leur origine, en glycérine et en acide stéarique ou margarique. Quelques chimistes pensent que si les parties solides, telles qu'on les connaît, sont différemment fusibles, cela tient à l'insuffisance des méthodes employées pour les purifier, tandis que d'autres croient qu'il existe dans les huiles des variétés particulières de stéarine et de margarine.

Nous nous sommes assurés que cette inégalité dans leurs points de fusion dépend de ce que les parties solides constituent de véritables combinaisons en proportions définies entre la stéarine ou la margarine et l'oléine; combinaisons qui fondent à des températures toujours invariables, mais nécessairement différentes. Nous avons trouvé la première de ces combinaisons dans le beurre de cacao, qui est presque entièrement formé d'une sub-

stance cristallisable, fusible à 29°, dans laquelle la stéarine se trouve combinée avec l'oléine, et que la saponification convertit en acide oléique et stéarique. La seconde combinaison nous a été fournie par l'huile d'olives dont la partie solide est fusible à 20° et doit être regardée comme formée d'oléine et de margarine. Nous démontrons l'existence de ces combinaisons par l'invariabilité de leur point de fusion, par leur composition élémentaire, par cette circonstance importante que le produit acide de leur saponification présente exactement la même fusibilité qu'un mélange artificiel d'acides oléique et margarique ou stéarique unis dans les mêmes proportions, et enfin par l'impossibilité d'en séparer rien d'hétérogène à l'aide des dissolvans quelconques. C'est ici l'occasion de faire remarquer combien nous a été utile l'emploi de cette méthode d'analyse immédiate dont la chimie est redevable à M. Chevreul, et qui a déjà été si féconde entre ses mains. Sans son secours, en effet, il nous eût été impossible d'arriver à une démonstration rigoureuse de l'existence des combinaisons définies dont nous venons de parler. On conçoit que la connaissance de ces combinaisons fait disparaître les variétés de stéarine et de margarine que plusieurs chimistes avaient admises. On doit prévoir aussi que ces composés ne sont sans doute pas les seuls de ce genre qui existent, et que l'oléine peut s'unir en plusieurs proportions à la stéarine et peut-être aussi à l'élaïdine.

Nous avons établi précédemment que l'acide hyponitrique transforme simultanément en élaïdine l'oléine et la margarine, telles qu'elles existent dans les huiles qu'il solidifie, et que de plus, les acides oléique et margari-

que, produits par la saponification de ces mêmes huiles, sont aussi transformés par le même agent en acide élaïdique. Si maintenant nous soumettons séparément à l'action de l'acide hyponitrique chacun des principes immédiats, ou des composés définis que nous avons signalés dans les corps gras, nous voyons que le résultat n'est pas toujours tel qu'on devait le prévoir.

La stéarine pure, ou combinée à l'oléine comme elle existe dans le beurre de cacao, se montre inaltérable dans l'acide hyponitrique; il en est de même de l'acide stéarique fondu ou dissous dans une huile siccative, quelle que soit la proportion d'acide hyponitrique qu'on emploie et la température à laquelle on opère. Mais tandis que la margarine combinée avec l'oléine et tenue en dissolution dans l'huile d'olives, et l'acide margarique dissous dans l'acide oléique, tel que le présente le produit acide de la saponification de cette huile, se sont transformés facilement en élaïdine et en acide élaïdique, ce même acide margarique à l'état de pureté n'éprouve aucune altération de la part de l'acide hyponitrique, et se représente avec toutes ses propriétés, après avoir été soumis long-temps à son action, même avec le secours de la chaleur.

La combinaison d'oléine et de margarine que nous avons extraite de l'huile d'olives, se comporte elle-même de telle manière en présence de cet agent, que l'oléine qu'elle renferme se change en élaïdine, tandis que la margarine reste intacte; en sorte que le produit obtenu prend un point de fusion intermédiaire entre celui de l'élaïdine et de la margarine; et que la graisse acide que l'on obtient en le saponifiant peut être facilement partagée au moyen de l'alcool en acide margarique fusible à

60°, qui cristallise le premier, et en acide élaïdique fusible à 45°, que l'on trouve dans les eaux-mères.

Dans tous les cas, au contraire, l'oléine et l'acide oléique des huiles non siccatives, de la graisse humaine et de celle de porc, se transforment en élaïdine et en acide élaïdique.

D'un autre côté, lorsqu'on traite par un grand excès d'acide hyponitrique de l'élaïdine pure, soit qu'elle provienne d'une huile solidifiée, soit qu'elle ait été fournie directement par l'huile de coco, elle se liquéfie rapidement, et éprouve une nouvelle modification qui altère tout à la fois la glycérine et l'acide élaïdique dont on doit la supposer formée. Celui-ci est remplacé par un nouvel acide beaucoup plus oxigéné, et que l'on trouve non plus combiné à la glycérine qui a été détruite, mais à de l'ammoniaque ou à ses élémens.

Cette ammoniaque n'existe pas dans la nouvelle combinaison sous la même forme que dans les sels ammoniacaux, elle n'en est pas éliminée par les acides, elle ne se dégage que lentement sous l'influence des alcalis; en un mot, c'est un nouveau corps gras neutre dans lequel l'ammoniaque paraît jouer le même rôle que la glycérine dans la margarine ou la stéarine.

Dans un prochain Mémoire, nous exposerons les données analytiques sur lesquelles s'appuient les résultats que nous venons de signaler dans cette note.

Sur l'Acide Saccharique (1);

PAR M. THAULOW.

(Traduit et extrait de l'allemand par M. CABART.)

Tout sujet déjà traité par les chimistes, même par les plus célèbres, gagne à être soumis à une nouvelle étude. Si elle confirme les résultats déjà trouvés par des résultats identiques, elle donne aux premiers de l'autorité, une certitude qui les élève au rang des faits scientifiques; si elle les contredit, elle sollicite une nouvelle enquête; elle appelle l'attention sur des points où elle ne s'était point portée d'abord; elle agrandit le domaine de la science et prépare la solution de la question.

(1) Ce travail vient éclairer une série de faits importans et riches en conséquences; il met hors de doute l'existence d'acides qui peuvent se combiner avec plusieurs atomes de base sans donner des sels basiques, et fait ainsi voir l'insuffisance des principes admis en chimie minérale pour la fixation du poids atomique réel des acides. Une connaissance plus exacte de cet élément, l'appréciation mieux fondée des circonstances qui peuvent le modifier, nous méneront sûrement à juger des causes qui produisent l'isomérie dans un grand nombre d'acides organiques, et c'est là l'une des plus importantes questions que la chimie puisse nous offrir de nos jours. La solution de cette question aura la plus grande influence sur les progrès à venir de la théorie; l'intérêt qu'elle offre fera comprendre tout le plaisir que j'ai eu à suivre des recherches entreprises, poursuivies et terminées par par M. Thaulow, avec soin, sagacité et exactitude.

(*Note de M. J. Liebig.*)

Telle est la pensée qui m'a conduit à m'occuper de l'acide produit par l'action de l'acide nitrique faible sur le sucre. Depuis Schéele, cet acide a exercé plusieurs fois la sagacité des chimistes, et malgré cela, l'indécision règne encore sur sa vraie nature.

M. Guérin-Varry le formule ainsi : $C^4 H^6 O^6 = 1$ atome d'acide tartrique plus 1 atome d'eau, et l'appelle *acide oxalhydrique*.

Le professeur Erdmann le regarde comme isomère de l'acide tartrique, et d'après l'analyse d'un des sels qu'il forme avec l'oxide de plomb, il le juge identique avec l'acide que Braconnot obtient par l'action de la chaleur sur l'acide tartrique ordinaire, et que Frémy a nommé *métatartrique*. La transformation que ce dernier acide subit par l'action de l'eau, de même que l'acide de Guérin ; la précipitation de la potasse qu'il opère alors comme l'acide tartrique, avaient amené M. Liebig à l'opinion d'Erdmann.

Un travail plus récent de M. Hess de Pétersbourg est venu contredire les deux précédens ; il assigne à l'acide oxalhydrique de M. Guérin, à l'acide métatartrique de M. Erdmann, la composition $C^6 H^8 O^7$ qu'il déduit de l'analyse du sel de potasse.

A quoi tient cette différence entre les résultats de ces trois expérimentateurs ? On ne saurait l'expliquer. L'acide nitrique, en agissant sur le sucre ou sur l'amidon, produirait-il plusieurs acides distincts ? Ces acides seraient-ils tombés à chacun des chimistes dont nous parlons ?

Je vais examiner ces questions et tâcher d'y répondre.

J'obtiens l'acide à la manière ordinaire, par l'acide ni-

trique et le sucre; je neutralise la dissolution brute par du carbonate de chaux dont je sépare l'excès quand il ne se produit plus de dégagement de gaz ; à la liqueur obtenue, j'ajoute une dissolution neutre d'acétate de plomb qui y produit un précipité; ce précipité, séparé de l'acétate de chaux, lavé et mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré dont l'excès est chassé par l'ébullition de la liqueur acide séparée du sulfure de plomb.

Je reprends cet acide par la potasse chaude en excès; la dissolution se fonce en couleur, laisse déposer une matière pulvérulente noirâtre (acide ulmique?), dont on la sépare par le filtre ; saturée par l'acide acétique, mêlée à une dissolution neutre d'acétate de plomb, elle donne un nouveau dépôt de saccharate de plomb dont on ne la débarrasse qu'après ébullition. Ce dépôt, séparé de l'acétate de potasse et de l'acétate de plomb en excès, est lavé et traité par l'hydrogène sulfuré. L'acide qu'on obtient après toutes ces manipulations est évapoı et concentré jusqu'à un certain point.

Voilà le procédé auquel je me suis arrêté après de longs tâtonnemens, et qui m'a conduit le plus vite au but.

L'acide peu concentré qu'il me donne est à demi saturé par la potasse, et abandonné à lui-même, il laisse au bout de quelques jours déposer un sel cristallisé. Pour purifier ce sel on le fait bouillir avec du noir animal, et après décantation on le laisse cristalliser de nouveau. Les cristaux qu'on obtient alors sont d'un blanc éclatant.

0,920 gr. de ce sel desséchés à 100°, calcinés, puis

traités par l'acide sulfurique, donnèrent 0,321 grammes de sulfate de potasse, qui correspondent à 0,173 de potasse.

0,769 desséchés aussi à 100°, analysés par le chrômate de potasse, donnèrent 0,817 grammes d'acide carbonique et 0,262 gr. d'eau.

Formule.		Calculé.	Trouvé.	Analyse de Hess (1).
C^{12}......	917,22	29,403	29,38	28,52
H^{18}......	112,31	3,600	3,78	3,60
O^{15}......	1500,00	48,086	48,98	49,22
K O......	589,92	18,911	18,86	18,66
	3119,45	100,000	100,00	100,00

Comme on le voit, mes résultats sont en parfait accord avec ceux de M. Hess (2). Examinons maintenant la réunion rationnelle de tous ces élémens et le poids atomique qui en découle.

La réaction acide du sel de potasse examiné, sa formation au milieu d'une liqueur acide le font regarder par M. Hess comme un bisel qui aurait la constitution $2.(C^6 H^8 O^7).KO + H^2 O$. D'après laquelle l'acide aurait la formule $C^6 H^8 O^7$, et serait isomérique avec l'acide mucique anhydre. M. Hess pense que l'analyse d'un sel de plomb ne ferait que confirmer cette formule.

A mon avis, cette seule analyse ne suffisait pas pour décider la question. Je cherchai donc à préparer de nouveaux sels ; mais ici de nombreuses difficultés m'atten-

---

(1) La combustion avec l'oxide de cuivre m'a donné 28,65 ; une partie de la potasse s'empare de l'acide carbonique.

(2) Ann. der Pharm., tom. XXVI, cahier I.

daient; les sels solubles, autres que le sel de potasse, ne cristallisent pas; les sels insolubles, comme le saccharate d'argent, se décomposent avec une extrême promptitude, et leur constitution variable n'eût permis de compter sur aucune analyse. Après de longs essais infructueux, que le travail de M. Erdmann m'avait fait prévoir, j'atteignis, comme il suit, le but où je tendais. Je fis une dissolution avec le sel de potasse que j'avais parfaitement pur; j'y versai une dissolution de l'acétate neutre de plomb en léger excès, et sans retirer le précipité de la liqueur, je l'évaporai jusqu'à consistance d'une bouillie épaisse. Le précipité, à l'aide de ce traitement, devint granuleux et d'un lavage facile. On put le débarrasser de l'acétate de potasse et de l'acétate de plomb en excès sans que les eaux de lavage se colorassent notablement par l'hydrogène sulfuré.

0,770 de ce sel séchés à 100° donnèrent 0,401 oxide, 0,095 plomb = 0,593 oxide.

Brûlés avec l'oxide de cuivre,

1,028 fournirent 0,371 d'acide carbonique et 0,065 d'eau.

		Calculé.	Trouvé.
C^{12}..........	917,220	10,133	9,980
H^{10}.........	62,397	0,689	0,702
O^{11}.........	1100,000	12,151	12,304
5Pb.O.......	6972,500	77,027	77,014
	9052,117	100,000	100,000

Ce sel était complétement pur; cependant, pour chasser tous les doutes, je cherchai à préparer ce sel avec l'acide pur et l'acétate de plomb; j'y réussis et j'obtins

un sel dont 0,8175 me donnèrent 0,629 oxide de plomb, et par l'oxide de cuivre :

	Calculé.	Trouvé.
C^{12}	10,133	9,990
H^{10}	0,689	0,700
O^{11}	12,151	12,319
5Pb.O.......	77,027	76,991
	100,000	100,000

Ces analyses démontrent que le poids atomique adopté par M. Hess ne peut être le véritable ; car les 12 atomes de carbone qui existent dans le sel de potasse, dont 1 seul atome est uni à l'acide, existent pareillement dans le sel de plomb, où l'on trouve 5 atomes de base.

D'après les idées nouvelles de M. Liebig sur la constitution des acides organiques (1), les données qui précèdent conduisent aux conséquences suivantes :

Le sel de potasse contient 1 atome de base qui a remplacé dans l'acide 1 atome d'eau ; le sel de plomb contient 5 atomes d'oxide, et ces 5 atomes ont remplacé 5 atomes d'eau. Il existe donc dans l'acide examiné 5 atomes d'eau toute formée, en dehors du radical et tenant lieu de base.

Mes analyses sont tout-à-fait favorables à cette manière de voir.

Saccharate de potasse $C^{12}\ H^{18}\ O^{15} + K.O = C^{12}\ H^{10}\ O^{11} + 4Aq + K.O$
Saccharate de plomb $C^{12}\ H$ $C^{12}\ H^{10}\ O^{11} + 5Pb.O$
Acide saccharique $C^{12}\ H^{20}\ O^{16} = C^{12}\ H^{10}\ O^{11} + 5Aq$

Ces résultats, auxquels j'ai été amené par des expé-

(1) Ann. der Pharm., tom. XXVI, cahier II.

riences faites avec tout le soin possible, sont tout-à-fait en désaccord avec ceux publiés par MM. Varry et Erdmann. J'ai cherché, dans l'étude sérieuse et approfondie de leurs travaux, à me rendre compte de cette différence, à en pénétrer les causes; j'y ai trouvé de grandes erreurs que je suis dans la pénible obligation de réfuter.

M. Varry (1) ne rapporte dans son mémoire que deux analyses de saccharate; à savoir, une de saccharate de plomb, une de saccharate de zinc, ont donné :

	Acide du sel de plomb.	Acide du sel de zinc.
C............	31,35	33,14
H............	4,08	3,65
O	64,57	63,21
	100,00	100,00

Il les combine l'une avec l'autre pour en déduire sa formule $C^4\ H^8\ O^8$; et cependant l'on remarque une différence de 0,43 sur 100 pour l'hydrogène, 1,79 pour 100 pour le carbone.

M. Varry ne donne pas la méthode qu'il a employée pour faire son sel de plomb; en sorte qu'il m'est tout-à-fait impossible d'en faire une analyse comparable à la sienne. Quant au sel de zinc, je l'ai préparé comme il l'indique en faisant dissoudre du zinc métallique dans l'acide même; quand tout l'acide est à peu près saturé, j'en retire par l'éviction une poussière blanche et pesante, facile à laver; elle a tous les caractères que

(1) Annales de Chimie et de Physique, tom. III, pag. 518.

M. Varry assigne à son hydrochlorate de zinc, à laquelle il donne la composition suivante :

Acide......	68,98	3 at.	Carbone.....	12
Oxide.....	24,64	2	Hydrogène...	22
Eau.......	6,38	2	Oxigène.....	20
			Oxide.......	2

L'analyse que j'ai faite de ce sel ne cadre pas du tout avec cette formule.

0,141 gr. desséchés à 100° donnèrent après calcination 0,041 oxide, soit 29,08 pour cent.

Une seconde calcination de 0,090, brûlés de la même manière, donnèrent 0,0262 = 29,11 pour cent.

0,241 brûlés par l'oxide de cuivre fournirent : 0,229 acide carbonique, 0,0664 d'eau.

On déduit de là :

	Calculé.	Trouvé.
C^{12}	26,79	26,28
H^{16}	2,92	3,06
O^{14}	40,99	41,55
$2ZnO$	29,30	29,11
	100,00	

Malheureusement, M. Varry ne donne pas les nombres de l'analyse élémentaire ; ce qui nous rend tout-à-fait impossible de vérifier si une erreur se serait glissée dans le calcul de ces nombres. On ne sait pas non plus si les deux atomes d'eau que M. Guérin introduit dans sa formule ont été trouvés par l'expérience ou s'il les y a introduits par le calcul pour amener un accord entre la constitution de son sel et la composition de son acide.

Si l'on suppose que ce sont deux atomes d'eau séparés par l'oxide de zinc, et qui resteraient dans le sel à la température ordinaire, on trouve que M. Varry aurait dû rencontrer 27,2 pour cent d'oxide de zinc. Comme on ne peut déterminer directement l'oxigène des substances organiques, on s'expose aux plus grandes erreurs quand, dans la détermination des élémens d'un sel dont l'acide ne peut être analysé à l'état isolé, on ne commence pas par déterminer avec la dernière rigueur la quantité de base qui existe dans le sel.

Après m'être livré à cette discussion, ma conviction devait être formée; la composition de l'acide saccharique de M. Varry est basée sur l'erreur; c'est d'une évidence palpable, et qui n'avait pas besoin, pour me frapper davantage, de l'analyse de l'oxalhydrate d'ammoniaque préparé par M. Varry lui-même, dont M. Liebig eut la bonté de me proposer un échantillon.

0,332 gr. de ce sel me donnèrent avec l'oxide de cuivre 0,386 gr. d'acide carbonique, 0,174 d'eau. Ce qui correspond à 12 atomes de carbone, 26 d'hydrogène.

	Calculé.	Trouvé.	Formule de Guérin. Calculé.
C^{12}	32,11	32,14	27,63
H^{26}	5,68	5,82	5,64
O^{16}	56,01	55,84	58,73
N^{2}	6,20	6,20	8,00
	100,00	100,00	100,00

Or, ce sel a été préparé par M. Guérin lui-même : c'est donc bien le sel décrit par lui; il n'a pu être amené par l'analyse à la formule qu'il donne, il l'a calculée

d'après la composition de son acide oxalhydrique, de même que la formule de tous les oxalhydrates qu'il cite et dont aucun évidemment n'a été analysé.

Par l'analyse ci-dessus, le saccharate d'ammoniaque est parfaitement analogue au saccharate de potasse.

Il me reste maintenant à comparer les résultats de M. Erdmann avec ceux que je déduis de mon travail, et à faire voir les causes probables des divergences qu'ils vont présenter.

M. Erdmann déduit sa formule et les conclusions qu'il en tire de deux analyses faites avec deux sels de plomb différens, dont chacun, de l'aveu de M. Erdmann lui-même, n'avait pas une constitution bien fixe et définie; l'un d'eux différait très peu de la composition d'un sel neutre. Ils étaient préparés par la même méthode, avec cette seule différence que l'un était précipité à la température de l'ébullition. Ce dernier doit évidemment présenter une composition mieux définie.

L'analyse de ce sel donnait à M. Erdmann,

0,225 gr. d'ox. et 0,045 de plomb sur 0,362 de sel.

1,006, analysés par l'oxide de cuivre, donnèrent 0,498 d'acide carbonique et 0,112 d'eau.

Carbone..........	13,69
Hydrogène........	1,26
Oxigène..........	21,95
Oxide de plomb ...	63,12
	100,00

Le tartrate de plomb ne présente que 62,66 d'oxide pour cent.

Ici, nous voyons 63,12; et M. Erdmann assure avoir trouvé plusieurs fois 64 pour cent de base; nombre qui s'accorde avec l'analyse d'un saccharate de plomb qui ne contiendrait que 3 atomes d'oxide, et dont la composition en centièmes approche beaucoup de celle du tartrate neutre. En se bornant à l'analyse d'un seul sel de plomb, il était difficile de ne pas prendre le change; si M. Erdmann avait analysé par l'oxide de cuivre tous les sels de plomb que leurs propriétés pouvaient faire regarder comme bien définis, il eût trouvé qu'ils perdaient 1 équivalent d'eau quand ils gagnaient 1 atome d'oxide: mais il lui eût été impossible d'expliquer ce phénomène sans s'écarter des principes et des idées anciennement reçus.

En analysant un autre sel de plomb, le sel à 4 atomes d'oxide, par exemple, un autre chimiste aurait pu arriver à la conséquence que l'acide saccharique était identique avec l'acide citrique; c'était une erreur inévitable.

M. Erdmann a eu entre les mains la plupart des saccharates de plomb; celui qu'il a analysé, et qu'il a comparé au métatartrate, est évidemment le sel *triatomique;* il parle encore de deux autres sels, l'un avec 52,65 pour cent de base, l'autre avec 77. Le premier est le sel biatomique; le second, le sel *pentatomique* que j'ai analysé.

Analysés par l'oxide de cuivre, le premier sel lui eût donné $C^{12}\, H^{16}\, O^{14}$, et le second $C^{12}\, H^{14}\, O^{11}$.

En joignant les deux sels d'Erdmann à la série des sels que j'ai déjà analysés, on aura le tableau suivant :

$C^{12}\ H^{18}\ O^{15} + Ka.O$
$C^{12}\ H^{18}\ O^{15} + N^{2}\ H^{6},\ H^{2}\ O$
$C^{12}\ H^{16}\ O^{14} + 2Pb.O$
$C^{12}\ H^{16}\ O^{14} + 2Zn.O$
$C^{12}\ H^{14}\ O^{15} + 3Pb.O$
$C^{12}\ H^{10}\ O^{11} + 5Pb.O$

Comme on le voit, l'acide saccharique forme cinq séries de sels ; il est donc évident qu'en partant du point de vue ancien de la neutralisation des acides par les bases, on trouverait des acides différens suivant que l'examen se porterait sur l'une ou l'autre série, et par suite toute espèce de combinaisons isomériques.

Ainsi, l'acide du sel biatomique ne serait autre que l'acide mucique desséché ; celui du sel tétratomique, l'acide citrique de Berzelius ; celui du sel pentatomique, l'acide citrique de Liebig ; sinon, dans chaque nouveau sel nous eussions trouvé un nouveau corps. Ainsi, un même acide eût été formé de différentes manières suivant les sels qu'il eût formés : or, telle ne doit point être en chimie la nature d'un corps bien défini ; il doit passer dans les combinaisons sans altération, ou du moins sans altération du radical qui le constitue. Le radical de l'acide que nous examinons est $C^{12}\ H^{10}\ O^{11}$; uni à 5 atomes d'eau de constitution, il forme l'acide lui-même ; ou, si l'on veut, un sel dans lequel l'eau tient lieu de base, et peut céder sa place aux oxides métalliques.

Le poids atomique de l'acide resterait invariable, alors même que l'oxide d'argent ou tout autre oxide, éliminerait de l'acide réel $C^{12}\ H^{10}\ O^{11} + 5H^{2}\ O$, un ou plusieurs nouveaux atomes d'eau. A l'aide de cette théorie,

on voit avec quelle facilité on explique toutes les particularités de la combinaison d'un même acide avec les bases, et combien de corps isomériques nouveaux il eût fallu créer, dans les vues de l'ancienne théorie, pour tout expliquer.

L'anomalie apparente d'un acide qui sature cinq atomes de bases disparaît quand on porte ses regards sur le tableau suivant :

(Liebig) Acide méconique	$C^{14} H^{2} O^{11}$	$+ 3Aq$	ou $3Mo$
(Liebig) Acide citrique..	$C^{12} H^{10} O^{11}$	$+ 3Aq$	ou $3Mo$
(Dumas) Orcine	$C^{36} H^{16} O^{5}$	$+ 5Aq$	ou $5Mo$
Acide saccharique	$C^{12} H^{10} O^{11}$	$+ 5Aq$	ou $5Mo$

Parmi les sels que nous avons examinés, c'est l'oxide de plomb qui peut former des sels avec la plus grande quantité de bases ; la potasse, l'ammoniaque, ou plutôt l'oxide d'ammonium, ne forment des sels qu'avec 1 ou au plus 2 atomes de base. Suivant les idées de M. Liebig, on expliquera cette anomalie apparente par la facilité avec laquelle les oxides métalliques abandonnent leur oxigène. Ainsi l'eau éliminée serait produite par l'union de l'oxigène de l'oxide avec l'hydrogène de l'acide qui deviendrait, d'après cette manière de voir, un hydracide organique.

L'acide saccharique serait alors représenté par le radical $C^{12} H^{10} O^{16} + H^{10}$, et les différens sels qu'il forme par les formules

$$C^{12} H^{10} O^{16} + H^{8} + M$$
$$C^{12} H^{10} O^{16} + H^{6} + 2M$$
$$C^{12} H^{10} O^{16} + H^{4} + 3M$$
$$C^{12} H^{10} O^{16} + H^{2} + 4M$$
$$C^{12} H^{10} O^{16} + 5M$$

Cette manière de représenter les choses est-elle exacte? C'est ce que nous ne sommes pas en état de dire maintenant, et ce que l'avenir nous apprendra; elle explique au moins suffisamment, ce me semble, pourquoi l'oxide de plomb, l'oxide d'argent, font disparaître du radical une plus grande quantité d'eau que les alcalis qui, d'après les anciennes idées sur la neutralité, seraient les bases les plus puissantes.

Le remplacement de l'eau par des quantités équivalentes de base est un fait qui ressort pleinement du travail que j'expose, et qui s'explique avec la plus grande simplicité par l'une ou l'autre des hypothèses que nous avons faites dans ce travail.

Il ne nous reste plus qu'à faire l'étude des réactions de l'acide saccharique; plus heureux que dans la discussion des analyses élémentaires, je me suis toujours rencontré avec M. Guérin qui, dans cette partie de son travail, paraît n'avoir épargné ni temps, ni soins.

L'acide saccharique n'a pu jusqu'ici être obtenu cristallisé; sa saveur acide est désagréable; il rougit fortement la teinture de tournesol.

Les sels à un seul atome de base sont plus ou moins solubles dans l'eau; ceux qui renferment plusieurs atomes de base y sont peu ou point solubles.

Ils sont tous solubles dans les acides, et surtout dans l'acide saccharique.

L'acide saccharique forme avec la potasse un sel qui cristallise en prismes quadrilatères droits, et qui présente une forte réaction acide. Le nitrate d'argent y forme un précipité qui se détruit spontanément; sa décomposition est immédiate quand on chauffe la dissolution.

Il précipite les eaux de baryte et de chaux ; ce précipité disparaît par un excès d'acide ; par conséquent l'acide libre ne donnera jamais de précipité dans les chlorures de ces bases.

Chauffé avec l'acide nitrique, il se décompose en acide oxalique, acide carbonique et eau ; avec l'acide sulfurique et le peroxide de manganèse, il produit de l'acide formique, de l'acide carbonique et de l'eau.

Quelques gouttes de nitrate d'argent versées dans l'acide libre n'y occasionnent aucun précipité ; la chaleur décompose l'oxide d'argent ; si, avant de chauffer, on a versé quelques gouttes d'ammoniaque dans la liqueur, de l'argent métallique se dépose sur les parois du vase et leur donne l'aspect d'un miroir brillant.

Cette propriété, les réactions que l'acide saccharique présente avec la chaux, la baryte et l'oxide de plomb, ne permettent pas de le confondre avec aucun autre acide organique.

Examen chimique de quelques variétés de Diallages ;

PAR M. V. REGNAULT,
Ingénieur des Mines.

Les minéralogistes ne sont pas d'accord sur la composition des minéraux désignés par le nom de *diallage*. Quelques uns pensent que l'on a réuni sous ce nom plusieurs espèces très différentes ; d'autres, au con-

traire, rapportent les diallages au pyroxène. Les analyses que j'ai faites sur plusieurs variétés de diallages de localités différentes, viennent complétement confirmer cette dernière opinion.

J'indiquerai en peu de mots la marche suivie dans ces analyses.

Le minéral réduit en poudre très fine était attaqué au carbonate de potasse, la masse fondue traitée par l'acide hydrochlorique, et la silice séparée avec les précautions ordinaires. Dans la dissolution, on ajoutait une certaine quantité de sel ammoniac pour empêcher la précipitation de la magnésie, puis on précipitait le peroxide de fer et l'alumine par l'ammoniaque. Quand le minéral renfermait une quantité notable de manganèse, on employait l'hydrosulfate d'ammoniaque à la place d'ammoniaque caustique. On ajoutait ensuite à la liqueur filtrée de l'oxalate d'ammoniaque, qui précipitait la chaux. L'oxalate de chaux était transformé en sulfate par la calcination, avec addition d'acide sulfurique.

La liqueur ne renfermait plus que la magnésie. Pour précipiter celle-ci, on évaporait les liqueurs avec un grand excès de carbonate de potasse; on desséchait fortement le résidu, et l'on reprenait par l'eau bouillante. Le carbonate de magnésie était recueilli sur un filtre, après avoir été mis plusieurs fois en suspension dans de l'eau bouillante. Les liqueurs alcalines, réunies aux eaux de lavage, étaient rapprochées par l'évaporation; puis on y versait du phosphate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, qui donnait encore une petite quantité de magnésie que l'on dosait à l'état de phosphate.

Les oxides métalliques ou les sulfures étaient redis-

sous dans l'acide hydrochlorique, les liqueurs évaporées à sec avec de l'acide nitrique, puis précipitées par la potasse caustique en excès. Le précipité renfermant le fer et le manganèse, était pesé après un lavage convenable et calcination. La liqueur alcaline renfermait l'alumine, qui était séparée comme à l'ordinaire.

Le précipité de fer et de manganèse était redissous dans l'acide hydrochlorique, et les deux oxides séparés par le carbonate de soude, versé goutte à goutte.

Quand la substance renferme beaucoup de magnésie, une petite quantité de cette base est toujours entraînée avec les oxides et avec l'oxalate de chaux, et cela quel que soit l'excès des sels ammoniacaux en présence. J'ai eu soin dans chaque analyse de rechercher cette petite quantité de magnésie.

Diallage de Traunslein dans le pays de Salzbourg.

Ce minéral forme une masse lamellaire d'un bronze verdâtre, et il se divise facilement en feuillets qui sont transparens et d'un gris verdâtre. Sa densité a été trouvée égale à 3,115 à 15°.

L'analyse a donné :

		Oxigène.		Rapp.
Silice.	51,25		26,62	2
Chaux	11,18	3,14		
Magnésie.	22,88	8,81	13,49	1
Protoxide de fer. . .	6,75	1,54		
Alumine.	3,98			
Eau	3,32			
	99,36			

Un autre échantillon provenant de la même localité, a donné :

		Oxigène.		Rapp.
Silice..........	51,51		26,76	2
Chaux...........	14,42	4,05		
Magnésie.........	21,78	8,39	13,77	1
Protoxide de fer...	5,82	1,33		
Alumine.........	2,46			
Eau.............	3,32			
	99,31			

Diallage du Piémont.

Ce diallage ressémble beaucoup pour l'aspect au précédent. Sa densité est 3,261.

		Oxigène.		Rapp.
Silice............	50,05		26,09	2
Chaux...........	15,63	4,39		
Magnésie.........	17,24	6,67	13,79	1
Protoxide........	11,98	2,73		
Alumine.........	2,58			
Eau.............	2,13			
	99,61			

Diallage de la montagne de Gulsen en Styrie.

Ce minéral forme une masse lamelleuse brillante, d'un bronze cuivré. Sa densité est 3,125.

		Oxigène.		Rapp.
Silice..........	56,41		29,30	2
Magnésie........	31,50	12,19		
Protoxide de fer..	6,56	1,50	14,43	1
» manganèse	3,30	0,74		
Eau............	2,38			
	100,15			

Diallage des Monts Ourals.

Ce diallage se trouve dans une roche serpentineuse des monts Ourals ; il est d'un gris verdâtre, à petites lames croisées dans tous les sens.

		Oxigène.		Rapp.
Silice............	52,60		27,01	2
Chaux...........	20,44	5,74		
Magnésie.........	16,43	6,36	13,32	1
Protoxide de fer...	5,35	1,22		
» manganèse	traces			
Alumine.........	3,27			
Eau.............	1,59			
	99,68			

Diallage de Ulten dans le Tyrol.

Ce minéral est d'un vert jaunâtre à éclat résineux. Sa densité est 3,241.

		Oxigène.		Rapp.
Silice............	55,84		28,99	2
Chaux...........	traces			
Magnésie.........	30,37	11,76	14,22	1
Protoxide de fer...	10,78	2,46		
» manganèse.	traces			
Alumine.........	1,09			
Eau.............	1,80			
	99,88			

On voit que toutes ces analyses conduisent à la formule $(\dot{M}g^3, \dot{C}a^3, \dot{F}e^3, \dot{M}n^3)\,\dddot{S}i^2$ qui est aussi celle le plus généralement admise pour les pyroxènes, en négligeant toutefois la petite quantité d'alumine et d'eau que j'ai trouvée constamment dans les diallages. Il est assez difficile de décider à quel état l'alumine se trouve dans ces composés. Quelques minéralogistes pensent qu'elle remplace comme oxide à 3 atomes une quantité correspondante de silice ; c'est ce qui paraît avoir lieu en effet dans les amphiboles qui renferment quelquefois une quantité considérable de cette substance.

Quant à l'eau, elle se trouve en si petite quantité, et la proportion en est tellement variable, qu'il est difficile d'admettre qu'elle fasse partie essentielle du minéral. Cependant, une très petite portion seulement de cette eau se dégage à la température de 120°.

Il existe des minéraux compris sous le nom de *diallage*, qui présentent une composition différente de celle que nous venons de donner, tel est le diallage vert des euphotides de la Corse (verde di Corsica). Une analyse

que j'ai faite de cette substance m'a conduit à une composition très éloignée de celle des autres diallages. Mais cette analyse présente quelque incertitude, parce que la substance n'avait pu être parfaitement séparée de la roche encaissante.

Analyse de deux Micas à bases de potasse et de lithine;

Par M. V. Regnault.

Ces micas fondent facilement à la chaleur rouge sans perdre sensiblement de leur poids, et se laissent ensuite très bien porphyriser.

L'analyse a été faite en attaquant par l'acide hydrochlorique le mica préalablement fondu et réduit en poudre fine, et séparant la silice comme à l'ordinaire. L'alumine et le peroxide de fer étaient précipités ensemble par le carbonate d'ammoniaque. Les liqueurs évaporées, après addition d'acide sulfurique, laissaient un résidu qui, calciné, donnait les sulfates alcalins. Ces sulfates étaient redissous dans l'eau, et l'acide sulfurique précipité par le chlorure de baryum. L'excès de baryte ajouté était ensuite précipité avec de l'acide sulfurique étendu, versé goutte à goutte, et la dissolution renfermant les chlorures alcalins, évaporée presque à sec, après addition de chloride de platine. En reprenant par l'alcool, on séparait le chlorure double de potassium et de platine. La lithine se trouvait déterminée par différence et par la composition des sulfates.

Pour déterminer le fluor, on a attaqué le mica intact par le carbonate de soude. On a repris par l'eau bouillante. La liqueur alcaline a été rapprochée après filtration, puis soumise à un courant d'acide carbonique, qui a produit un abondant précipité de silice gélatineuse. On a ajouté ensuite à la liqueur filtrée une dissolution d'oxide de zinc dans le carbonate d'ammoniaque, et on a évaporé à sec. Les dernières traces de silice et d'alumine ont été ainsi séparées. La masse saline a été reprise par une petite quantité d'eau bouillante, et la liqueur sursaturée par de l'acide hydrochlorique dans une capsule de platine. La dissolution a été abandonnée à elle-même pendant 24 heures, pour laisser dégager complétement l'acide carbonique. Puis on a saturé par de l'ammoniaque, et précipité le fluor par le chlorure de calcium.

Mica lépidolite rose.

Ce mica se présente sous la forme de très petites paillettes rosées. Il se trouve disséminé dans un kaolin que l'on emploie dans les fabriques de porcelaine de Vienne en Autriche. Il se sépare dans les livigations auxquelles on soumet cette argile.

L'analyse a donné les résultats suivans :

	I.	II.	III.	IV.
Silice............	52,47	52,29	52,44	»
Alumine.......... } Oxide de manganèse }	28,20	»	28,59	
				1,50
Potasse.......... }	13,72	9,04	9,22	»
Lithine.......... }		4,68	5,02	»
Fluor............	»	»	»	4,40

d'où l'on déduit la composition moyenne :

		Oxigène.		Rapp.
Silice..................	52,40	27,22		6
Alumine.................	26,80	12,52	12,86	3
Deutoxide de manganèse	1,50	0,34		
Potasse.................	9,14	1,55	4,22	1
Lithine.................	4,85	2,67		
Fluor	4,40			
	99,09			

Mica jaune.

Ce mica est à larges feuillets d'une nuance fauve. L'analyse a donné les résultats suivans :

Silice......	49,88	49,67	»
Alumine	32,57	19,77	20,01
Peroxide de fer.		13,27	13,18
Potasse.....	8,79	»	»
Lithine.....	4,15	»	»
Fluor......	»	»	4,24

Ce qui donne pour composition moyenne :

		Oxigène.		Rapports.
Silice.......	49,78	25,86	»	6
Alumine	19,88	9,28	13,32	3
Peroxide de fer ..	13,22	4,04		
Potasse......	8,79	1,49	4,38	1
Lithine......	4,15	2,89		
Fluor.......	4,24			
	100,06			

La formule de ces deux micas est donc, en faisant abstraction du fluor,

$$(\underline{\dddot{Al}}, \underline{\dddot{Fe}})\,\dddot{Si} + (\dot{K}, \dot{L})\,\dddot{Si}.$$

Au reste, il sera impossible d'établir une formule définitive pour les micas, tant que l'on ne connaîtra pas le rôle que le fluor joue dans la combinaison.

Mémoire sur quelques Azotures nouveaux, et sur l'Etat de l'Azote dans plusieurs combinaisons;

Par M. E. Millon.

Azoture de brôme.

C'est en faisant arriver goutte à goutte une solution de brômure alcalin sur de l'azoture de chlore, que l'on obtient de l'azoture de brôme. L'azoture de chlore doit être tenu sous une légère couche d'eau distillée. Il s'opère véritablement une décomposition double; du brômure de potassium, par exemple, et de l'azoture de chlore, il résulte du chlorure de potassium et de l'azoture de brôme que j'indique. On s'en assure facilement; car si, après avoir fait réagir le brômure de potassium sur l'azoture de chlore, on examine la liqueur surnageante, on y trouve du chlorure de potassium. Mais pour arriver à ce résultat, il faut distiller très lentement la solution de brômure de potassium au sein d'une assez

grande quantité d'azoture de chlore; autrement, une partie du brômure de potassium échapperait à la réaction, et l'on trouverait dans la liqueur un mélange de chlorure et de brômure alcalins.

Dans tous les cas, quand on opère ainsi que je l'ai indiqué, la couleur jaune de l'azoture de chlore disparaît assez promptement; elle rougit et prend une teinte de plus en plus foncée, jusqu'à ce qu'elle soit arrivée au rouge noirâtre; alors elle ne change plus, quelque quantité de brômure que l'on ajoute. L'azoture de brôme est formé; il reste liquide et se surmonte d'une bulle gazeuse qui grossit et se reproduit assez promptement : c'est qu'il se détruit plus rapidement même que ne le fait l'azoture de chlore, et dans la liqueur où il s'est décomposé on trouve un brômhydrate d'ammoniaque brômuré.

Cet azoture a un aspect oléagineux; il est dense et très volatil; si on le laisse se vaporiser, il répand une odeur fétide et irrite fortement les yeux.

Le phosphore et l'arsenic le font détonner avec une grande violence; l'ammoniaque liquide le décompose en répandant d'épaisses vapeurs blanches; en un mot, toutes les propriétés de ce corps sont calquées sur celles de l'azoture de chlore, auquel il est exactement ce que le brôme est au chlore.

Azoture de cyanogène.

Si l'on substitue le cyanure de potassium au brômure, on voit bientôt pâlir la teinte jaune si caractéristique de l'azoture de chlore, et en même temps des bulles gazeuses, qui se succèdent assez rapidement, viennent crever

à la surface de l'eau, sous laquelle il faut conserver l'azoture de chlore. Mais le phénomène ne s'arrête pas là : d'épaisses vapeurs blanches recouvrent la surface de l'eau, puis débordant la capsule où la réaction s'opère, viennent tomber autour. Dans une expérience, je présentai un morceau de phosphore assez volumineux à ces vapeurs, et il s'enflamma; j'en approchai un fragment des bulles qui venaient crever à la surface de l'eau, et il y eut une explosion qui, se communiquant à la masse entière de l'azoture de chlore non décomposé, brisa le vase.

J'approchai l'oreille du vase au moment où ces bulles d'azoture de cyanogène se dégageaient, et j'entendis un frémissement très prononcé, qui ne se produit ni dans la décomposition de l'azoture de chlore, ni dans celle de l'azoture de brôme.

Je m'efforçai à plusieurs reprises de recueillir le gaz qui se dégageait ainsi; mais je n'obtins jamais que de l'azote, et je ne tardai pas à m'apercevoir qu'il suffisait d'une colonne d'eau de quelques centimètres pour que l'azoture de cyanogène fût décomposé; aussi faut-il que la couche d'eau qui recouvre l'azoture de chlore soit très mince pour que les vapeurs blanches que j'indique se produisent en abondance.

Indépendamment de cette précaution, il faut que la solution de cyanure de potassium soit médiocrement étendue; trop concentrée, elle produit une violente explosion; et à plus forte raison, l'explosion a-t-elle lieu quand on emploie le cyanure en fragmens; je faillis être victime d'une détonnation qui éclata ainsi d'une manière tout-à-fait inattendue. Si la solution était trop étendue,

les vapeurs blanches ne se produiraient plus ; il ne se dégagerait que de l'azote.

Action de divers corps sur l'azoture de chlore.

Le sulfocyanure de potassium ne produit aucune explosion, qu'il soit solide ou en solution ; mais il donne lieu à une masse d'un jaune orangé et comme butyreuse, qui se dissout avec une extrême facilité dans le sulfocyanure qui n'a point encore agi.

Le mellonure et le fluorure de potassium sont sans aucune action.

Le protosulfure du même métal donne naissance à une poudre d'un jaune sale et verdâtre qui surnage.

L'iodure de potassium produit dans la même circonstance une poudre fine et noirâtre dans laquelle on reconnaît l'azoture d'iode. Cet azoture monte à la surface de l'eau, et disparaît assez vite en donnant à la liqueur une teinte iodurée. C'est qu'alors il se décompose dans l'excès d'iodure de potassium, par suite de la tendance de ce dernier sel à dissoudre des quantités d'iode assez considérables.

Action du cyanure de potassium sur l'azoture d'iode.

L'action remarquable du cyanure de potassium sur l'azoture de chlore m'engagea à tenter l'action du même sel sur l'azoture d'iode ; mais là je fus frappé d'un phénomène nouveau et bien singulier : ce fut l'entière solubilité de cet azoture dans le cyanure de potassium sans aucun dégagement de gaz. La solution est parfaitement

limpide et incolore ; elle se concentre très bien dans le vide et se prend en une masse grenue dans laquelle il est impossible de distinguer aucune forme cristalline ; sa déliquescence est extrême ; au moment de sa formation, il se dégage une odeur qui a de l'analogie avec celle de l'iodoforme ; mais l'odeur safranée se développe bien plus fortement quand on y verse quelques gouttes de bichlorure de mercure, et en même temps il se forme un précipité jaune. Il se passe là des réactions intérieures dont la nature m'a échappé, malgré plusieurs essais que j'ai tentés pour parvenir à la comprendre.

Composition des azotures non métalliques.

Si la composition de l'azoture de chlore et d'iode était bien connue ; si elle était comme on la trouve indiquée partout Cl^3 Az, I^3 Az, il serait facile d'en déduire la formule des azotures de brôme et de cyanogène : elle serait sans aucun doute Br^3 Az, Cy^3 Az. Mais il n'en est rien. L'analyse directe n'a malheureusement pas pu intervenir encore dans la détermination de leurs élémens ; et seule elle pourra trancher la question, qui ne saurait être indifférente lorsqu'elle est si voisine de la théorie des amides. Cette analyse directe m'a été impossible, je me hâte de l'avouer ; néanmoins, dans les expériences et dans les considérations qui vont suivre, j'espère avancer la solution de la difficulté en démontrant que la formule de ces divers composés ne peut être Cl^3 Az, I^3 Az, Br^3 Az, etc.

Je ferai remarquer, avant d'aller plus loin, que la réaction que j'indique entre l'iodure de potassium et l'a-

zoture de chlore, a cette importance, qu'elle permet de conclure rigoureusement de la composition de l'azoture d'iode à celle de l'azoture de chlore; et la composition des azotures de brôme et de cyanogène est enchaînée, comme on l'a vu, à celle de l'azoture de chlore; aussi est-ce à l'étude des réactions de l'azoture d'iode que je me suis arrêté, le trouvant plus facile à produire et à manier.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'azoture d'iode.

Sérullas paraît avoir remarqué le premier que l'azoture d'iode disparaît dans l'acide chlorhydrique et reparaît par l'addition de la potasse; il explique le fait par la formation du chlorhydrate d'ammoniaque, d'acides iodique et iodhydrique aux dépens de l'eau :

$$2I^3 Az + 5H^2 O = 2I^2 H^2 + I^2 O^5 + Az^2 H^6.$$

Ajoute-t-on de la potasse, l'ammoniaque, les acides iodique et iodhydrique se trouvent en présence; l'azoture d'iode se réforme et se précipite.

Le fait et l'explication sont vrais : il ne faut seulement pas dire que le phénomène se reproduirait indéfiniment par des additions successives d'acide et d'alcali; car chaque fois que l'on reproduit l'azoture par la potasse, de l'iode se dépose et de l'azote se dégage; ce qui mettrait un terme assez prompt à ce passage d'un état à un autre dans les élémens de l'azoture. Mais une circonstance de cette opération a échappé à Sérullas; que l'on verse cinq à six gouttes d'acide chlorhydrique concentré sur un gramme et demi ou deux grammes d'azoture

d'iode bien préparé, bien lavé, et l'on voit que cette liqueur n'a aucune réaction acide. Les acides iodique et iodhydrique devraient pourtant être formés dès cet instant, même en quantité considérable, puisqu'il y aurait deux atomes d'acide iodhydrique et un atome d'acide iodique produits pour un atome d'acide chlorhydrique employé. Mais il n'en est rien : acides chlorhydrique, iodhydrique et iodique, tout est saturé d'ammoniaque.

Ce fait ne peut réellement s'expliquer qu'en supposant à l'azoture d'iode une formule dans laquelle les atomes d'azote soient en nombre égal aux atomes d'iode, $I^3 Az^3$, ou bien dans laquelle l'hydrogène entre en même temps que l'azote, $I^3 Az + Az^2 H^6$; ce qui conduirait à la formule des amides $I^2 Az^2 H^4$.

Décomposition de l'azoture d'iode dans l'eau.

La décomposition de l'azoture d'iode conduit encore à la même conclusion. Si cette décomposition s'opère sous l'eau, on y trouve, ainsi que l'a très bien observé Sérullas, de l'acide iodique, de l'acide iodhydrique et de l'ammoniaque; mais ce qui lui a échappé, c'est l'état de la liqueur aux différens momens de sa décomposition. L'azoture d'iode est presque entièrement décomposé, que l'eau n'offre encore aucune réaction acide. Les acides formés sont saturés par l'ammoniaque, et de plus, il y a dépôt d'iode et dégagement d'azote. Ce qui est incompatible avec la formule $I^3 Az$, et force de recourir à $I^3 Az^3$, ou bien à $I^2 Az^2 H^4$.

La décomposition de l'azoture d'iode par le choc prononce tout-à-fait en faveur de la dernière de ces formu-

les : que l'on prenne, en effet, quelques décigrammes d'azoture d'iode préparé avec soin (1), qu'on le fasse détonner quand il est parfaitement sec, et l'on verra que des vapeurs blanches très denses persistent après les vapeurs roussâtres que produit le premier moment de l'explosion. Or, d'où peuvent provenir ces vapeurs blanches, si ce n'est de la formation de l'iodhydrate d'ammoniaque? Ce sera de même du chlorhydrate d'ammoniaque qui se produira dans la fulmination de l'azoture de chlore, et cette explication mettra tout-à-fait à l'aise la théorie électrique sur un point où elle était assez gênée ; je veux parler de la production de lumière dans la détonnation des azotures de chlore et d'iode. Ce ne sont plus là, en effet, des élémens qui se séparent : ce sont des élémens qui prennent un arrangement différent, qui, d'une combinaison peu stable, passent à une combinaison énergique et fixe. La lumière produite dans la décomposition de l'azoture de chlore est exactement la lumière que chaque bulle de chlore gazeux produit dans l'ammoniaque gazeuse et même liquide.

Cette formule, qui admet l'hydrogène dans l'azoture d'iode et de chlore, vient encore donner une raison suffisante de la formation de l'azoture de chlore, quand on fait passer un courant de chlore dans une solution de sel ammoniac. Dans la théorie qui fait naître ce composé par le seul fait de la décomposition de l'ammoniaque et de l'état naissant de l'azote en présence d'un courant de

---

(1) L'azoture préparé à l'aide de la teinture alcoolique d'iode et d'ammoniaque est préférable à celui qu'on obtient par tous les autres modes de préparation.

chlore, on se demande involontairement si une combinaison aussi instable que l'azoture de chlore peut bien se produire dans des circonstances aussi peu favorables à sa formation ; et l'on arrive à un doute formel sur la valeur d'une telle explication. En admettant, au contraire, la formule $Cl^2 Az^2 H^4$, le chlorhydrate d'ammoniaque n'est réellement plus que de l'azoture de chlore, plus de l'hydrogène ; et cet hydrogène est enlevé dans l'opération par le chlore, il est amené à l'état d'acide chlorhydrique ; tandis que le corps ayant pour formule $Cl^2 Az^2 H^4$ se sépare et gagne le fond de la solution, en raison de son insolubilité et de sa densité. L'équation suivante rend très bien compte d'ailleurs de la manière dont les choses se passent :

$$Cl^2 H^2, Az^2 H^6 + Cl^4 = Cl^2 Az^2 H^4 + Cl^4 H^4 \text{ (1)}.$$

J'ai pensé un instant arriver à une analyse directe de l'azoture d'iode à l'aide de l'oxide de cuivre ; on peut, en effet, si bien lavé que soit l'azoture d'iode, pourvu qu'il soit humide encore, le mêler et même le broyer avec l'oxide de cuivre ; on peut presser le mélange entre des feuilles de papier non collé et le dessécher aussi exactement qu'il est possible de le faire par ce procédé ; mais si l'on attend la dessiccation complète, le mélange redevient détonnant et intactile comme auparavant.

Je puis donc, en définitive, donner comme inattaqua-

---

(1) J'ai pu m'assurer en remplissant des cloches d'une solution de sel ammoniac, et en y faisant arriver ensuite du chlore très pur, qu'il ne se formait dans la réaction aucun autre produit que l'acide chlorhydrique et l'azoture de chlore.

ble, quant aux proportions relatives des élémens, la formule qui établit la présence de l'hydrogène dans les azotures de chlore, de brôme, etc.; mais je crois que pour l'intelligence des diverses réactions que je viens d'exposer, il est indispensable d'y admettre l'existence de ce corps. Je crois même utile de ne point m'arrêter à cette simple indication de l'hydrogène, et de montrer de suite la formule rationnelle la plus probable de ces composés. Ainsi, je le représenterai de suite par de l'ammoniaque en combinaison avec un azoture de chlore, de brôme ou d'iode, $Cl^3 Az$, $Az^2 H^6$; $I^3 Az$, $Az^2 H^6$, etc.; formules qui rendent un compte exact des réactions que j'ai parcourues, et qui de plus ont l'avantage de figurer très bien, ainsi que je le prouverai plus loin, dans le système général des combinaisons chimiques.

Ammoniure d'iode.

J'exposerai maintenant quelques expériences tentées sur un composé bien bizarre, qui ne semble pas avoir attiré l'attention des chimistes, en raison de l'importance qu'il peut prendre et des singularités qu'il présente; je veux parler de l'ammoniure d'iode, qui trouve ici sa place naturelle en ce qu'il continue la série des azotures de chlore et d'iode tels que je les ai définis, ouvrant toutefois un ordre de combinaisons plus élevées et plus complexes.

Cet ammoniure est un liquide noir découvert par M. Colin, en faisant réagir le gaz ammoniaque sec sur de l'iode également sec. Il a considéré ce liquide comme un ammoniure d'iode; il a même cru devoir distinguer deux

degrés d'ioduration, suivant que le liquide est visqueux ou fluide : c'est au second seulement que je me suis attaché, parce qu'il m'a été démontré qu'il était le seul fixe et défini ; tandis que l'autre n'en différait que par des quantités d'iode très variables qu'il tient en dissolution.

Quand on met l'ammoniure liquide en contact avec l'eau et qu'on l'agite quelques instans, il laisse en solution de l'iodhydrate d'ammoniaque fortement chargé d'iode, et il se précipite une poudre noire insoluble et détonnante qu'on reconnaît bientôt pour de l'azoture d'iode. Cette réaction n'a rien d'étonnant au premier abord ; il ne paraît pas surprenant qu'un composé exclusivement formé d'ammoniaque et d'iode, se décompose au contact de l'eau en iodhydrate d'ammoniaque et en azoture d'iode. Ce n'est pas autrement qu'on forme ce dernier corps dans le cas le plus ordinaire. Mais si l'on remarque que ce composé d'iode et d'ammoniaque est sans analogue ; que le chlore et le brôme suivis par l'iode, dans leur mode général de combinaisons, ne présentent rien d'approchant, on se demande bientôt si cette combinaison est telle qu'elle se présente, et s'il n'est pas possible de l'envisager d'une façon qui la place quelque part dans une série d'analogues.

Comme la formule rationnelle la plus probable d'un composé est celle qui donne la représentation la plus fidèle de ses réactions, en même temps qu'elle le classe au point de vue le plus général de la science, je me guidai dans la recherche de la formule rationnelle de ce corps tout-à-fait isolé, sur sa réaction la plus saillante, sur sa décomposition par l'eau. Voyant qu'il s'y transformait en

iodhydrate d'ammoniaque et en azoture d'iode, je recherchai si ce ne serait point là la manière la plus simple et la plus convenable d'envisager sa formule ; j'ai tenté les deux expériences suivantes qui m'ont paru tout-à-fait décisives.

Dans la première, je fis arriver du gaz chlorhydrique parfaitement sec dans l'ammoniure d'iode. Si cet ammoniure consistait simplement en ammoniaque et en iode, sans aucun doute les élémens allaient être séparés. De l'iode devait se déposer ; du chlorhydrate d'ammoniaque devait se former aux dépens de la totalité de l'ammoniaque. Or, ces deux derniers phénomènes eurent bien lieu ; mais en même temps des quantités considérables d'iodhydrate d'ammoniaque furent produites, en même temps de l'azote se dégagea. En vertu de quelle affinité le gaz chlorhydrique eût-il produit une pareille dissociation d'azote et d'hydrogène dans l'ammoniaque, une pareille combinaison d'iodhydrate, si préalablement il n'y eût eu là une combinaison toute faite d'iodhydrate d'ammoniaque et d'azoture d'iode ammoniacal ?

Dans la seconde expérience, je procédai, pour ainsi dire, par voie de synthèse ; je reformai de toutes pièces l'azoture d'iode à l'aide de ses deux élémens, azoture d'iode et iodhydrate d'ammoniaque. Seulement, la nature fulminante du premier de ces composés ne me permettant pas de les triturer ensemble, je pris pour point de départ l'ammoniure tout formé. Je versai ce liquide sur de l'azoture d'iode parfaitement sec, et l'azoture fut dissous ; j'ajoutai une quantité équivalente d'iodhydrate d'ammoniaque pulvérisé et la dissolution eut encore lieu. Ajoutant ainsi successivement ces deux composés, à cinq

ou six reprises, je parvins à augmenter considérablement la quantité du liquide : elle se serait accrue d'une manière indéfinie et la fluidité restait la même, la décomposition par l'eau, la même. Un fait bien remarquable dans cette réaction, c'est que l'azoture d'iode se dissout assez lentement si on ne verse sur lui que quatre ou cinq fois son poids d'ammoniure liquide; mais si en même temps on ajoute l'iodhydrate d'ammoniaque, les deux solides se fondent et disparaissent avec une grande promptitude (1).

La formule rationnelle de l'ammoniure d'iode serait donc représentée par de l'azoture d'iode et de l'iodhydrate d'ammoniaque. Je cherchai à en établir les proportions par le rapport de l'ammoniaque absorbée à l'iode employé : il pouvait en résulter un éclaircissement et pour la formule de l'ammoniure et pour celle de l'azoture; j'arrivai aux résultats suivans :

1° A + 10°, un gramme d'iode donne une augmentation de 0,083.

2° En plongeant le tube qui contient l'iode dans la neige, l'augmentation est de 0,090.

3° En plongeant le tube où est l'iode dans un mélange de sel marin et de neige, et en faisant passer l'ammoniaque elle-même dans deux flacons entourés du mélange réfrigérant, l'absorption est de 0,094.

---

(1) Dans cette expérience, on prévient assez facilement la fulmination de l'azoture en le faisant sécher sous des cloches remplies de gaz ammoniaque; il se conserve ainsi un temps assez long sans se décomposer. J'en ai tenu sous une cloche pendant près de six semaines avec d'assez grandes variations de température. Je pouvais en le sortant de la cloche le toucher sans qu'il détonnât, mais après quelques instans d'exposition à l'air, il redevenait intactile.

Je ne pus jamais arriver à une saturation complète, parce qu'après un certain temps, le courant continu d'ammoniaque entraîne le liquide avec lui, et rend toute pesée impossible. Je dus donc m'attendre à trouver dans la formule, mais en dehors d'elle, un excès d'iode.

Quant au gaz dégagé dans ces trois opérations, il n'est que de l'ammoniaque dans la troisième opération. Dans les deux premières, il est mélangé d'azote, mais en très petite quantité; ce qui a lieu en raison de l'élévation de température de l'iode, qui se rapproche alors bien davantage du chlore et du brôme. J'ai constaté ce dégagement en agissant, non sur un gramme d'iode, mais sur d'assez fortes quantités, et en restant néanmoins dans les mêmes conditions de température.

Si on calcule la formule de l'ammoniure d'iode, 1° en tenant compte des circonstances précédentes, et notamment de l'iode en excès; 2° en admettant pour l'azoture d'iode la formule I^3 Az. $Az^2 H^6$, on trouve que

Iode	1gr,000
Ammoniaque . . .	0gr,094

donnent en atomes 42 d'iode et 13 d'ammoniaque; ce qui conduit au rapport très rapproché de 3 à 1, et permet de construire la formule

$$3(I^2 H^2, Az^2 H^6) + (I^6 Az^2, 2Az^2 H^6) + 6I.$$

Il ne faut pas s'étonner de trouver six atomes d'iode en dehors de la formule, puisqu'il serait impossible d'arriver à une saturation complète, sans une perte plus ou moins considérable du liquide.

Considérations générales.

Maintenant, si l'on admet la formule que je viens de poser, où trouver des analogues à ce composé singulier d'iodhydrate, d'ammoniaque et d'azoture d'iode ammoniacal ? Parmi les composés nombreux que forme l'ammoniaque, en est-il quelqu'un qui soit douteux, et dont la formule puisse se rapprocher du type que je viens de tracer ? Ce fut nécessairement parmi les composés où le gaz ammoniaque sec agit sur d'autres corps également secs que j'ai cherché des ressemblances, et j'ai été frappé tout d'abord de la manière dont pouvait s'interpréter le produit résultant de l'acide sulfureux gazeux ou combiné à l'ammoniaque gazeuse, volume à volume, en tenant compte toutefois de la condensation particulière aux élémens de l'acide sulfureux. Que l'on prenne six atomes de chaque gaz, et l'on arrive à l'équation suivante :

$$6(S\,O^2,\ Az^2\,H^6) = 3(S\,O^3,\ Az^2\,H^6,\ H^2\,O) + (S^3\,Az^2,\ 2Az^2\,H^6).$$

Si, d'une autre part, on examine les produits résultant de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de soufre, on trouve que M. Soubeiran est arrivé à un résultat absolument semblable, bien qu'il interprète la réaction d'une manière différente. Le produit qu'il appelle chlorure de soufre bi-ammoniacal, et qu'il désigne par la formule SCl^2, $2\ Az^2\ H^6$, peut se traduire de la manière suivante :

$$3(S\,Cl^2,\ 2Az^2\,H^6) = 3(Cl^2\,H^2,\ Az^2\,H^6) + (S^3\,Az^2,\ 2Az^2\,H^6).$$

Que l'on rapproche ces trois formules par lesquelles je représente l'ammoniure d'iode, la sulfimide de M. Dumas et le chlorure de soufre bi-ammoniacal, qu'on les compare

$3(I^2\ H^2,\ Az^2\ H^6)\ +\ (I^6\ Az^2,\ 2Az^2\ H^6)$ ammoniure d'iode.
$3(S\ O^3,\ Az^2\ H^6,\ H^2\ O)\ +\ (S^3\ Az^2,\ 2Az^2\ H^6)$ sulfimide.
$3(Cl^2\ H^2,\ Az^2\ H^6)\ +\ (S^3\ Az^2,\ 2Az^2\ H^6)$ chlorure de soufre bi-ammoniacal.

et il sera impossible de ne pas être frappé de ce rapport de constitution, qui se poursuit non seulement jusque dans la nature des élémens, mais encore jusque dans leurs proportions.

Peut-être est-ce ainsi qu'il conviendrait d'envisager la nature évidemment complexe des composés que l'ammoniaque forme avec plusieurs chlorures. Je ne m'engagerai pas dans cette discussion qui ne peut se vider, je crois, sans une étude nouvelle et plus complète de ces composés.

Il me reste à marquer la place logique et rationnelle que les composés que j'ai examinés doivent occuper dans la classification actuelle du système chimique. Cette place, telle que je la conçois, me paraît assez intéressante pour être discutée et déterminée avec quelques détails.

En se reportant à l'histoire intime de l'hydrogène, en songeant à son mode général de combinaison, il est difficile de se refuser à l'idée qu'il est tout-à-fait voisin de la nature métallique; qu'il y touche par tout ce qui est chimique, bien qu'il en soit plus distant qu'aucun autre corps par l'ensemble de ses propriétés physiques. C'est même parmi les métaux les plus électro-positifs qu'il

faut le ranger. Il est naturel, par conséquent, pour arriver à une histoire complète de l'hydrogène, de suivre cette voie d'analogie dans toutes les directions; il est naturel de la consulter avant tout, dès qu'il se présente une combinaison nouvelle ou douteuse; il est naturel encore, dès que le potassium et le sodium forment une combinaison, de chercher pour l'hydrogène une combinaison correspondante; il est naturel enfin, et tout-à-fait méthodique, quand le composé correspondant est trouvé, de chercher, entre les divers composés de cet ordre, les rapports analogiques qui, déjà, ont rapproché les élémens. Ainsi, du moment où le potassium et le sodium forment avec l'azote ces types d'azotures métalliques que MM. Gay-Lussac et Thénard ont si bien définis, la combinaison de l'azote avec l'hydrogène n'a plus rien qui surprenne, le caractère de cette combinaison n'aura rien d'équivoque; elle se rangera simplement à côté des azotures de potassium et de sodium. Et en poursuivant, comme le premier degré d'oxidation de l'hydrogène a certains rapports avec le premier degré d'oxidation du potassium, il ne sera pas surprenant que la combinaison azotée de l'hydrogène soit également en rapport avec la combinaison azotée du potassium; — entre l'eau et la potasse, affinité vive; — entre l'ammoniaque et l'azoture de potassium, affinité analogue. Il est inutile de faire remarquer que la composition atomique des deux oxides et des deux azotures, est rigoureusement proportionnelle

$$H^2\,O - K\,O$$
$$H^6\,Az^2 - K^3\,Az^2.$$

L'ammoniaque est donc avant tout un azoture d'hydrogène, et peut se combiner comme telle.

Si, du moment où l'on possède dans l'eau une correspondance si remarquable de l'ammoniaque, on poursuit ce nouvel embranchement d'analogie, on trouve que l'eau se combine avec nombre d'oxides et d'acides oxigénés ; que, parmi ces derniers, plusieurs ne peuvent exister sans elle, ainsi l'acide nitrique, ainsi les acides chlorique et brômique. Eh bien ! de même certaines combinaisons azotées, telles que celles du chlore, du brôme et de l'iode, ne pourront exister qu'en combinaison avec l'ammoniaque. De là cette présence de l'hydrogène que j'ai signalée dans les composés regardés simplement comme des combinaisons de l'azote avec un métalloïde ; de là cette formule I^3 Az, Az^2 H^6, pour représenter l'azoture d'iode, Cl^3 Az, Az^2 H^6 pour représenter l'azoture de chlore. On trouve de plus dans ces rapprochemens la confirmation d'un principe de similitude dominant les combinaisons chimiques, et qui semble établir que toujours entre deux composés binaires, la combinaison s'opère par un élément commun.

En continuant le même ordre d'idées à toutes les combinaisons de l'azote, celles-ci se rangent parallèlement aux combinaisons de l'oxigène. Si, par exemple, l'azote a formé avec le chlore, le brôme et l'iode des combinaisons qui n'existent qu'en présence de l'ammoniaque, il en forme avec d'autres corps, le phosphore et le soufre, qui sont fixes et indépendans. Ces azotures correspondront aux acides comme les azotures de potassium et de sodium aux bases, comme l'ammoniaque à l'eau.

Le même groupe de combinaisons réclamera encore les

précipités remarquables que l'ammoniaque forme dans plusieurs sels, comme ceux d'or et de mercure. Le dernier de ces précipités a été analysé directement. On l'a trouvé composé de mercure, d'azote et d'hydrogène, dans la proportion qu'exprime la formule $Hg^2\ Az^2\ H^4$; c'est, comme on le voit, l'équivalent de $Hg^3\ Az$, $Az^2\ H^6$, azoture métallique en combinaison avec l'ammoniaque, dont la présence est sans doute nécessaire ici aussi bien que dans les azotures de chlore et d'iode, pour associer les élémens d'une affinité réciproque trop faible.

Il me reste à expliquer les trois formules par lesquelles j'ai représenté l'ammoniure d'iode, la sulfimide et le chlorure de soufre bi-ammoniacal. La complexité de leur constitution correspond aux aluns; ce sont des composés du même ordre, dans lesquels se reproduit le principe de similitude dont j'ai déjà parlé. La seule différence, c'est que l'élément commun est l'élément électro-positif. Mais en y réfléchissant, on conçoit que les combinaisons azotées, de cette nature, ne puissent atteindre autrement un degré supérieur de combinaison. Quel peut être l'élément commun entre un azoture double et un sel ammoniacal, si ce n'est l'ammoniaque ? Il n'est pas rare d'ailleurs que la communauté du principe se trouve dans l'élément électro-positif; les éthers et les combinaisons ammoniacales nous en donnent un exemple bien remarquable.

Quant aux composés remarquables, dont l'oxamide a ouvert la série, et dont M. Dumas forme un groupe à part, qu'il nomme amides, on pressent facilement qu'ils peuvent trouver une place au milieu des composés que nous nous efforçons de rassembler sous un même point

de vue. Et en effet, que l'on examine la constitution des principales substances qui forment les amides, et l'on verra aussitôt qu'elles peuvent se représenter par des azotures, qui seront encore ici en combinaison avec l'ammoniaque, comme la plupart des acides correspondans sont d'ailleurs aussi en combinaison avec l'eau.

Ainsi, la benzamide sera un azoture de benzoïle en combinaison avec l'ammoniaque; l'oxamide, un azoture d'oxide de carbone, l'urée, un bi-azoture du même radical; tous deux en combinaison encore avec l'ammoniaque. Il faudra se rappeler seulement que deux tiers d'atome d'azote équivalent à un atome d'oxigène. On aura de la sorte les formules suivantes :

	Considéré comme amide.	Considéré comme azoture.
Oxamide.	$C^4\ O^2,\ Az^2\ H^4$	$C^4\ O^2,\ \frac{2}{3}Az + Az^{1/2}\ H^4$
Urée. . .	$C^4\ O^2,\ 2Az^2\ H^4$	$C^4\ O^2,\ Az^{1/3} + 2Az^{2/3}\ H^8$
Benzamide	$C^{28}H^{10}O^2,Az^2H$	$C^{28}\ H^{10}\ O^2,\ \frac{2}{3}Az + Az^{1/3}\ H^4$

Rien de plus facile que de faire disparaître ces fractions d'atomes, en multipliant tous les termes par 3. On obtient alors pour ces trois formules :

Oxamide. . . .	$3(C^4\ O^2)\ Az^2 + 2Az^2\ H^6$
Urée.	$3(C^4\ O^2)\ Az^4 + 4Az^2\ H^6$
Benzamide. . .	$3(C^{28}\ H^{10}\ O^2)\ Az^2 + 2Az^2\ H^6$

Un fait remarquable dans ces formules, c'est que la proportion des radicaux composés est exactement la même que celle du chlore, du brôme, de l'iode et du soufre, dans les azotures dont nous avons cherché à établir la constitution, à l'exception de l'urée cependant, qui doit être représentée par un bi-azoture. La propor-

tion de l'azote contenu dans l'ammoniaque par rapport à l'azote combiné au radical, est la même aussi : elle est toujours double ; ce qui fait soupçonner que ces combinaisons s'opèrent suivant une loi d'une grande simplicité.

Nous devons ajouter toutefois que dans la succinamide, les proportions de l'azote en restant les mêmes par rapport au radical qu'on peut supposer, sont changées par rapport à l'azote de l'ammoniaque. La formule serait :

$$3(C^8\ H^4\ O^2)\ Az^2 + Az\ H^3.$$

L'asparamide semble offrir un exemple du cas où l'ammoniaque serait séparable de l'azoture. L'acide asparmique anhydre semble propre en effet à remplir tout à la fois les fonctions d'azoture et d'acide. En combinaison avec l'eau, il constitue l'acide hydraté ; en combinaison avec l'ammoniaque, l'asparamide.

Parallèle entre les différens Produits Volcaniques des environs de Naples, et Rapport entre leur Composition et les Phénomènes qui les ont produits ;

PAR M. DUFRÉNOY.

Dans le Mémoire que j'ai publié sur les terrains volcaniques des environs de Naples, et que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie dans sa séance du 16 no-

les produits volcaniques, ces substances n'y jouent qu'un bien faible rôle.

Les proportions des élémens dont se composent les deux minéraux qui constituent les laves du Vésuve sont assez constantes pour qu'on puisse affirmer leur existence; mais ces proportions ne sont pas assez identiques pour rechercher les formules qui représentent leur composition, et par conséquent, on ne peut désigner ces substances par un nom particulier. Il se pourrait même que chacune des parties dans lesquelles l'acide muriatique partage les laves contînt plusieurs minéraux; ainsi, je crois qu'il existe quelques lamelles de labrador qui se confondent avec le minéral dominant sodifère : on en distingue de petits cristaux dans les fentes qui divisent les laves de la Scala et du Granatello en assises distinctes, et il est probable qu'en examinant les laves sur les lieux mêmes, on parviendra à en obtenir des cristaux assez gros pour en faire l'analyse séparément.

Les laves du Vésuve ne contiennent pas d'eau; M. Lowe (1) a également annoncé qu'il n'en existait pas dans les laves de l'Etna, tandis que les basaltes en renferment toujours de 3 à 4 pour cent. Cette différence remarquable est peut-être en rapport avec le mode de fluidité de ces roches; car les laves se solidifient seulement au moment où les fumerolles s'éteignent, c'est-à-dire, lorsque les dernières parties d'eau tenues en dissolution dans les laves viennent à s'échapper.

L'étendue des nappes basaltiques nous apprend que cette roche a été très fluide; l'eau qu'elles contenaient

(1) Annales de Poggendorf, t. XXXVIII.

ne s'est peut-être pas dégagée à l'état de fumerolles comme pour les laves ; on pourrait, jusqu'à un certain point, le conclure de la présence des nombreuses zéolithes que l'on trouve répandues dans cette roche, et de l'absence de scories dans beaucoup de terrains volcaniques, notamment dans ceux d'Allemagne.

La prédominance que j'ai signalée plus haut, de la soude sur la potasse, comme caractéristique des laves du Vésuve, n'est pas un fait nouveau; seulement, il est passé inaperçu. M. Berthier a publié, en 1827, une analyse d'une pouzzolane de Naples, de laquelle il résulte que la soude est à la potasse dans le rapport de 41 : 14. Il est également remarquable que cette pouzzolane soit soluble dans les acides et que le rapport de la silice à l'alumine 44 : 15 est très rapproché de celui que j'indique comme caractéristique du minéral soluble.

Les analyses que j'ai rapportées du tuf ponceux, d'après M. Berthier, montrent que ces tufs sont peu différens les uns des autres, et qu'on doit les regarder comme ayant une origine commune; cependant, ceux de Pompeï contiennent, relativement à la soude, un peu plus de potasse que les tufs du Pausilippe et d'Ischia. Cette circonstance est du reste naturelle, car l'éruption qui a enseveli Herculanum et Pompeï a entraîné des roches de la Somma qui sont essentiellement potassées. Un fait intéressant que présente en outre ce dernier tuf, c'est de contenir jusqu'à 9 pour cent de carbonate de chaux, substance entièrement inconnue dans les volcans, et qui est au contraire constamment produite par les infiltrations; la présence du carbonate de chaux confirme l'opinion que si l'enfouissement d'Herculanum et de Pompeï

a été produit par une alluvion du tuf formant les contreforts de la Somma, les eaux ont joué un grand rôle dans le remplissage des édifices de ces deux villes, opération qui doit avoir été lente et successive. L'abondance de l'acide carbonique qui s'échappe constamment des fissures dont le sol volcanique est criblé, a peut-être donné aux eaux superficielles la propriété de dissoudre de la chaux et de la déposer sous forme de carbonate dans le tuf de Pompeï et d'Herculanum.

L'analyse des tufs ponceux nous apprend en outre qu'il existe entre eux et les laves de la Somma et du Vésuve une différence de composition aussi essentielle qu'entre ces roches elles-mêmes.

L'examen chimique des produits volcaniques des environs de Naples confirme donc les résultats des observations géologiques, et nous montre que la Somma, le tuf ponceux et le Vésuve appartiennent à trois ordres différens de phénomènes volcaniques.

Résultat de l'Examen des Eaux de mer recueillies pendant le voyage de la Bonite, avec l'appareil imaginé par M. Biot.

Par M. Darondeau.

Les échantillons d'eau de mer recueillis avec l'appareil de M. Biot, et rapportés en France pour être soumis à l'analyse, étaient au nombre de cinq. Deux avaient été

pris dans le golfe du Bengale, non loin des bouches du Gange; les trois autres provenaient de l'Océan Pacifique, de l'Océan Indien et de l'Océan Atlantique méridional. Ils étaient enfermés dans des flacons bouchés à l'émeri, dont ils ne remplissaient guère que les deux tiers, parce que les flacons que l'on avait mis à notre disposition étaient d'une capacité plus grande que celle du récipient de l'appareil. Cinq échantillons, provenant de la surface de la mer, avaient été recueillis dans les mêmes parages; ils étaient, comme les autres, enfermés dans des flacons à l'émeri dont ils remplissaient la capacité. Un de ces flacons, celui qui contenait l'eau prise à la surface de la mer dans l'Océan Atlantique méridional, a été brisé dans le trajet de Brest à Paris.

Toutes les eaux prises à la surface étaient parfaitement limpides; celles, au contraire, recueillies à une certaine profondeur, tenaient en suspension des matières floconneuses blanchâtres, en quantité plus ou moins considérable.

Toutes les expériences relatives à l'examen de ces eaux ont été faites dans le laboratoire du Collége de France, sous les yeux et avec l'assistance de M. Frémy, à l'obligeance duquel je dois de pouvoir présenter ces résultats à l'Académie.

On a déterminé la densité de ces eaux en pesant un flacon à l'émeri successivement vide, plein d'eau distillée et plein d'eau de mer, et comparant les poids des deux volumes égaux d'eau distillée et d'eau de mer; ces pesées ont été faites à des températures qui ont varié de 7°,5 à 10° centigrades.

On a déterminé la quantité de gaz tenue en dissolution dans l'eau, en chauffant jusqu'à l'ébullition un ballon d'une capacité connue et plein de cette eau : le gaz dégagé dans cette opération a été recueilli sur le mercure ; la proportion d'acide carbonique qu'il renfermait a été dosée au moyen de la potasse, et l'oxigène au moyen du phosphore.

Enfin, pour avoir la quantité de matières salines, on a suivi le procédé indiqué par M. Gay-Lussac, dans le IVe volume des *Annales de Physique et de Chimie*, qui consiste à faire évaporer à siccité un poids connu d'eau de mer, dans un ballon dont le poids est connu et que l'on incline à 45°, pour qu'il n'y ait pas projection de matières au dehors. Le poids du résidu, chauffé au rouge-brun, donne la quantité de matières salines, moins l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure de magnésium par la chaleur ; mais on en tient compte en déterminant la quantité de magnésie contenue dans le résidu, et remplaçant dans cette magnésie l'oxigène par son équivalent de chlore.

C'est en opérant ainsi qu'on est arrivé aux résultats indiqués dans le tableau suivant :

Époques auxquelles l'eau a été prise, et lieux d'où elle provient.	Latitude.	Longitude.	Profondeurs auxquelles l'eau a été prise.	Densité à 8° et 10° cent.	Résidus salins pour 100 part. d'eau.	Quantités de gaz pour 100 part. d'eau à 0° de températ. et 760mm de pression.	Composition de 100 parties du gaz. Oxigène.	Azote.	Acide carboniq.
30 août 1856. Océan Pacifique..	11° 8′ N.	108° 30′ O.	Surface . . . . . 70 brasses. . .	1,02394 1,02702	3,429 3,528	2,09 2,25	6,16 10,09	83,53 71,05	10,31 (1) 8,06
19 mars 1857. Golfe du Bengale..	11. 45 N.	87. 18 E.	Surface. . . . . . 200 brasses. . .	1,02545 1,02663	3,218 3,491	1,98 3,04	5,53 3,29	80,50 38,56	13,97 58,15
10 mai 1857. Golfe du Bengale..	18. 0 N.	85. 32 E.	Surface. . . . . . 300 brasses. . .	1,02611 1,02586	3,378 3,484	1,91 2,45	6,34 5,72	80,34 64,15	13,32 30,15
31 juillet 1857. Océan Indien......	24. 3 S.	52. 0 E.	Surface. . . . . . 450 brasses. . .	1,02577 1,02739	3,669 3,518	1,85 2,75	9,84 9,85	77,70 55,23	12,46 34,92
24 août 1857. Océan Atlantique méridional........	30. 40 S.	11. 47 E.	. . . . 400 brasses. . .	» 1,02708	» 3,575	» 2,04	» 4,17	» 67,01	» 28,82

(1) Dans cette observation, il doit y avoir de l'incertitude sur la quantité d'acide carbonique, parce qu'on ne l'a pas dosé immédiatement.

Les nombres inscrits dans ce tableau montrent que généralement la densité de l'eau prise à la surface est moindre que celle de l'eau prise à une certaine profondeur; dans un cas seulement, de l'eau prise à 300 brasses dans le golfe du Bengale, a eu une densité plus faible que celle de l'eau prise à la surface, et la différence est de $\frac{3}{10000}$.

Si l'on considère la proportion des résidus provenant de la dessiccation, on voit, comme dans le cas précédent, que généralement l'eau de mer a un degré de salure plus considérable au fond qu'à la surface; dans un cas, cependant, le degré de salure est moindre. Toutefois, ces résultats semblent n'être pas inadmissibles; car il y a une grande différence entre les températures de l'eau de la surface et de celle qui se trouve à 800 ou 400 brasses: l'équilibre aurait donc toujours lieu.

Pour ce qui est de la quantité d'air tenu en dissolution dans l'eau, le tableau montre que l'eau prise à la surface renferme dans tous les cas une proportion d'air moindre que celle prise à une certaine profondeur, et que la différence peut s'élever jusqu'à $\frac{1}{100}$ du volume de l'eau.

Enfin, la colonne qui indique la composition du gaz provenant de chaque échantillon d'eau, montre que le gaz provenant d'une eau prise à une grande profondeur, contient beaucoup plus d'acide carbonique que celui qui provient de l'eau prise à la surface. Cet acide carbonique existe-t-il tout formé dans l'eau, ou bien provient-il de la décomposition des matières floconneuses qui se trouvaient dans tous les flacons d'eaux prises à une grande profondeur? C'est ce que des analyses faites sur les lieux pourront seules apprendre. Toujours est-il qu'on sera amené, au moyen de l'appareil imaginé par M. Biot, à

confirmer peut-être un de ces deux faits également remarquables : 1° que l'eau de la mer, à une certaine profondeur, tient en dissolution une quantité d'acide carbonique beaucoup plus grande que l'eau prise à la surface ; ou bien , 2° qu'à cette profondeur, l'eau renferme des animalcules transparens, ou, tout au moins, une matière organique transparente qui n'existe pas à la surface , et qui, avec le temps, se décompose, et prend à l'air, tenu en dissolution dans l'eau , de l'oxigène pour former de l'acide carbonique.

Dans cette dernière hypothèse, la proportion d'oxigène contenu dans l'air provenant du fond, serait plus considérable que celle de l'air provenant de la surface ; car, pour le premier cas , l'oxigène libre et l'oxigène de l'acide carbonique forment avec l'azote qui y est contenu , un air beaucoup plus oxigéné que l'air atmosphérique , tandis que dans le second cas (celui de l'eau prise à la surface), l'oxigène libre et l'oxigène de l'acide carbonique forment avec l'azote qui y est contenu , un air dont la composition diffère très peu de celle de l'air atmosphérique.

Expériences faites à bord de la Bonite.

Dans une expérience faite le 12 septembre 1836, dans l'Océan Pacifique, par 16° 53′ de latitude nord et 118° 13′ de longitude ouest, de l'eau prise à 380 brasses renfermait 1,62 de gaz pour 100 p. d'eau ; on n'a pas pu analyser ce gaz. Dans cette même expérience , la vessie contenait 90,66 centimètres cubes d'air, lequel volume ramené à 0° de température et 760^{mm} de pression, donne, en ayant égard à la capacité de l'appareil ,

6,48 parties d'air pour 100 parties d'eau prise à 380 brasses.

— Le 21 novembre 1836, dans le canal, entre les îles Mariannes et les îles Philippines, par 18° 22′ de latitude nord et 132° 13′ de longitude est, l'appareil a été envoyé à 300 brasses : l'eau provenant de cette profondeur contenait 2,20 d'air pour 100 parties d'eau ; l'eau prise à la surface dans le même endroit, en contenait 2,27 ; la vessie ne renfermait qu'une très petite quantité d'air.

— Enfin, le 29 novembre, dans la mer de Chine, en vue de l'île Luçon, par 18° 0′ de latitude nord et 117° 30′ de longitude est, l'instrument ayant été envoyé à la profondeur de 300 brasses, la vessie contenait 55 centimètres cubes d'air ; ce qui à 0° et 760 du baromètre fait 3,89 pour 100 de l'eau prise à cette profondeur.

Sur les Moyens d'augmenter la Force des Aiguilles magnétiques.

(Extrait d'une lettre de M. Scoresby à M. Arago.)

M. Scoresby a découvert que de minces lames d'âcier magnétisées, quand elles sont convenablement superposées, forment un système qui possède une force bien supérieure à celle d'une simple barre de dimensions et de masse équivalentes. Il a trouvé aussi qu'il y a avantage, tant sous le rapport de la force magnétique du système, que sous celui de la permanence de cette force, à ne pas placer les lames en contact, à les séparer par de très minces copeaux de bois.

M. Scoresby annonce l'envoi d'un Mémoire où ses nombreuses expériences seront décrites avec tous les détails nécessaires. Aujourd'hui, il se contente de faire connaître les principaux résultats qu'il a déjà obtenus. Ces résultats, les voici :

1° Une *seule barre* ou lame est plus forte, *en proportion*, que deux ou plusieurs barres semblables, de la même dimension, de la même trempe, de la même qualité d'acier et de la même masse.

Si l'on voulait donc construire une boussole, une aiguille dans laquelle la masse n'aurait pas d'importance, ou qui pourrait être légère à volonté, ou qui n'exigerait pas un fort *momentum*, alors une simple plaque magnétique excessivement mince remplirait parfaitement le but.

Mais, comme pour tous les usages ordinaires des instrumens magnétiques, une certaine masse et un certain *momentum* dans l'aiguille sont absolument nécessaires; comme cela a lieu surtout lorsque cette aiguille doit supporter un cercle gradué, un collimateur et d'autres appareils analogues; comme la masse n'est pas moins indispensable quand il faut vaincre les petits mouvemens de l'air, de grands avantages résulteront de l'emploi de barreaux composés.

2° Une combinaison de barres ou de lames magnétiques est toujours plus énergique qu'une simple barre du même acier, de la même trempe, de la même forme et de la même masse. Ainsi, comme il n'y a pas d'aiguilles, dans l'usage ordinaire des boussoles de déclinaison, d'inclinaison ou des appareils analogues qui ne puissent être construites par superposition, et cela sans changer les dimensions et les masses de ces instrumens, on voit

qu'il sera toujours possible de dépasser les forces directrices auxquelles on s'arrête aujourd'hui.

3° L'*accroissement absolu* de puissance magnétique dans les aiguilles composées, diminue graduellement à mesure que le nombre des barres augmente.

Dans des expériences faites avec des lames en contact, de deux pieds de long, la diminution était extrêmement rapide.

4° Des additions continuelles à une combinaison puissante de lames ou de barres, cessent d'être avantageuses au delà d'une certaine limite, à cause de l'impossibilité d'obtenir une nombreuse série de pièces *parfaitement identiques*. Les faibles lames (que leur infériorité provienne de leur qualité ou de leur trempe), non seulement n'ajoutent rien à leur force, mais quelquefois leur polarité étant renversée, il y a réellement diminution de la force absolue de tout le système.

5° Une certaine détérioration a lieu dans la force permanente individuelle de toutes les barres ou plaques combinées, à chaque addition de force que reçoit le système entier. Cette altération varie avec la trempe des barres.

Ainsi, parmi des lames toutes semblables en apparence, les unes perdent entièrement leur force, tandis que d'autres en conservent une grande partie.

De là résulte une *méthode pratique* importante pour arriver à la construction de forts aimants composés. On préparera et l'on trempera un nombre considérable de barreaux ; on les combinera ensuite d'une manière provisoire. Leurs degrés relatifs de force pourront ainsi être déterminés ; les plus forts étant choisis et mis ensemble, fourniront de très puissantes combinaisons.

6° Une autre perte de force *passagère* a lieu dans les combinaisons puissantes, de telle manière qu'une lame, qui conserve quelque force lorsqu'elle est retirée du système, peut être parfaitement neutre ou même avoir ses pôles renversés lorsqu'elle fait partie de la combinaison.

7° L'excès de force dans un système combiné est plus grand lorsque les lames ne se touchent pas. Cette augmentation s'accroît lorsque l'espace entre les plaques est agrandi.

8° Un plus grand nombre de plaques peut être combiné avec avantage si on les sépare que si on les met en contact. Les plaques les plus faibles deviennent, dans cet arrangement, comparativement très actives.

9° Une séparation partielle, dans le milieu des plaques, par exemple, les extrémités étant en contact, a quelque avantage sur un contact entier. La valeur de cet avantage a été déterminée par des expériences.

10° Pour la combinaison la plus avantageuse de lames minces, il est nécessaire de tremper non pas simplement les extrémités, mais toute l'étendue des lames.

11° Les lames très minces (comme celles de 2 pieds de longueur et de 0^{pouces},042 d'épaisseur) sont susceptibles du plus grand développement de force, même séparées, lorsqu'elles sont trempées dans toute leur étendue.

12° Des plaques plus épaisses et de certaines proportions, au contraire, reçoivent séparément une plus haute puissance lorsqu'elles sont trempées seulement aux extrémités et non trempées dans le milieu.

13° Les lames trempées le plus raide, sont celles qui perdent la moindre proportion de leur force par la combinaison. Aussi, bien que leur capacité magnétique soit moindre que celle de plaques moins trempées, leur

pouvoir absolu dans une combinaison nombreuse est plus grand.

14° La permanence de l'état magnétique dans un système composé, si on le laisse sans conducteur ou armure, est au moins aussi élevée que dans de simples barres. Elle est décidément la plus grande lorsque les plaques sont séparées.

Sur une Construction perfectionnée des Aiguilles et des Barreaux magnétiques ;

PAR M. WILLIAM SCORESBY.

Cette Note est le complément du Mémoire précédent. Au lieu de se servir, comme dans ses premières expériences, de lames d'acier faiblement trempées, M. Scoresby les emploie *trempées de tout leur dur*. Cette substitution permet d'accroître la force du système presque indéfiniment. Avec 72 de ces *nouvelles* lames superposées, M. Scoresby est arrivé à une force triple de celle qu'il avait pu obtenir à l'aide des anciennes combinaisons. Ce barreau, composé de 72 lames dont chacune avait 15 pouces anglais de long, 1 pouce 1/2 de large, et pesait 1075 grains, soutenait, par son attraction, une clef en fer du poids de 129 grains, à travers une planche de 6/10 de pouce d'épaisseur ; une clef de 775 grains, à la distance de 2/10 de pouce ; un fil du poids de 19 grains, plié sous la forme d'un V, à la distance d'un pouce 4/10.

Vingt-quatre petites sphères en fer, pesant de 18 à 75 grains, et formant dans leur ensemble une longueur de 7 pouces 7/10, placées successivement sous l'aimant artificiel de M. Scoresby, y restèrent suspendues comme les grains d'un chapelet.

Il est permis d'espérer que la découverte de M. Scoresby contribuera au perfectionnement des instrumens magnétiques.

Sur les Effets obtenus de Barreaux magnétiques d'une certaine Construction;

(Extrait d'une lettre de M. Scoresby à M. Arago.)

Depuis ma dernière communication, j'ai construit un barreau composé de 196 lames d'acier trempées de tout leur dur, et long de 15 pouces. Son énergie est six fois plus grande que celle des barreaux que j'avais formés avec des lames d'acier trempées à la manière ordinaire pour ces sortes d'appareils. Avec ce barreau, j'ai aimanté, par influence, à la distance de 11 pouces, un clou de fer doux poli, pesant 500 grains, de manière à ce que ce clou pût à son tour en supporter un autre du poids de 389 grains. Ce même barreau peut soutenir, à travers une plaque de marbre de $\frac{7}{8}$ de pouce d'épaisseur, un clou pesant 194 grains.

OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES. — SEPTEMBRE 1838.

Jours.	9 heures du matin.			Midi.			3 heures du soir.			9 heures du soir.			Thermomètre.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	760,24	+16,6		759,60	+20,2		758,64	+21,9		759,00	+16,4		+23,1	+ 8,1	Très beau.	S. S. E.
2	759,90	+16,7		759,45	+20,3		759,27	+22,6		760,76	+16,0		+23,7	+ 9,6	Serein.	N. E.
3	761,05	+13,9		760,55	+18,2		760,46	+20,3		758,70	+15,5		+21,0	+10,1	Nébuleux.	N. O.
4	755,54	+18,0		753,75	+24,0		751,61	+26,5		749,05	+17,5		+27,4	+ 9,4	Beau.	S. S. E.
5	750,50	+16,4		749,05	+20,5		746,44	+22,5		745,91	+16,4		+22,9	+13,8	Eclaircies.	S. S. E.
6	745,47	+16,7		743,59	+16,6		743,55	+18,7		745,19	+14,8		+19,8	+14,2	Eclaircies.	O. N. O.
7	742,77	+15,1		741,78	+14,8		740,75	+14,1		743,94	+13,5		+15,1	+13,1	Pluie abondante.	S.
8	746,97	+16,8		746,96	+20,1		748,04	+15,6		753,58	+13,6		+20,8	+12,9	Très nuageux.	S. O.
9	759,52	+13,0		761,94	+15,5		762,80	+14,7		764,29	+ 9,3		+16,3	+10,6	Nuageux.	N. O.
10	766,39	+12,2		766,28	+14,5		764,08	+15,6		767,74	+11,1		+16,0	+ 7,9	Nuageux.	N. O.
11	769,45	+12,9		769,94	+15,0		768,52	+15,7		768,95	+12,0		+15,9	+ 7,0	Serein.	N. E.
12	768,19	+12,2		766,77	+14,9		765,92	+16,0		765,74	+12,0		+16,5	+ 7,5	Nuageux.	N. N. E.
13	764,07	+13,5		763,19	+16,1		762,25	+17,7		761,88	+14,0		+18,1	+ 8,0	Serein.	N. N. E.
14	760,86	+10,6		760,10	+15,2		758,96	+17,4		758,41	+13,5		+18,0	+ 8,8	Beau.	N. O.
15	757,51	+14,6		756,85	+18,5		756,35	+19,2		756,64	+14,4		+20,1	+10,1	Couvert.	N. E.
16	756,60	+13,4		756,28	+16,6		755,91	+17,8		756,29	+15,0		+18,0	+12,4	Pluie.	N. E
17	755,96	+16,2		755,56	+18,7		754,78	+21,0		755,54	+17,0		+21,5	+14,4	Très nuageux.	N. E.
18	755,51	+16,6		755,03	+17,1		754,25	+19,2		754,38	+16,7		+19,9	+13,5	Couvert.	E.
19	754,95	+18,0		754,51	+19,3		753,12	+20,0		752,90	+17,1		+20,7	+15,0	Pluie.	S.
20	756,15	+16,8		755,96	+19,3		755,43	+18,9		755,19	+15,5		+19,8	+15,1	Très nuageux.	O. S. O.
21	752,47	+12,6		752,31	+13,0		751,72	+14,9		752,80	+12,0		+14,9	+12,1	Pluie fine.	N. O.
22	755,45	+12,4		755,86	+16,0		755,85	+17,1		757,07	+11,2		+17,3	+ 8,1	Très nuageux.	N.
23	757,76	+15,3		757,19	+18,0		756,71	+18,0		757,15	+11,7		+19,2	+ 5,9	Beau.	S. O.
24	755,15	+14,8		753,88	+18,5		752,23	+19,5		751,76	+16,2		+20,0	+ 8,5	Nuageux	S. E.
25	[illegible]															

De l'Echauffement dans le Circuit de la Batterie électrique;

PAR PETER RIESS.

L'échauffement qu'un fil de métal faisant partie du circuit de la batterie électrique, éprouve par la décharge, a été étudié par M. Harris. Ce savant se servait d'un thermomètre à air, dont la boule renfermait le fil de platine, qui fut mis en communication aux garnitures de la batterie. Il déduit de ses expériences (1) que l'effet calorifique d'une quantité donnée d'électricité qu'on décharge par des conducteurs métalliques, est le même, quelle qu'eût été la tension de cette électricité dans la batterie. J'ai démontré dans un mémoire précédent (2) la fausseté de cet énoncé; des expériences réitérées m'ayant apprisque l'élévation de température d'un fil de métal par la décharge électrique est proportionnelle au produit de la quantité de l'électricité accumulée par sa densité, ou, ce qui revient au même, proportionnelle au carré de la quantité d'électricité divisé par l'étendue de la batterie. Nous verrons de fréquentes applications de cette loi dans les recherches suivantes, qui ont pour but d'établir la dépendance de l'échauffement d'un fil de platine inséré dans le circuit de la batterie électrique, en raison de ses

(1) Philos. Transact. f. 1834, p. 225.
(2) Poggendorff, Annal. der Phys., t. LX, p. 342.

dimensions. Pour simplifier la question, nous distinguerons deux cas : en variant d'abord les dimensions du fil dont nous examinons l'échauffement, et ensuite en variant les dimensions du fil qui fait communiquer le premier aux garnitures de la batterie. Il sera alors facile de rapprocher les résultats. Avant d'entrer en matière, je décrirai l'appareil dont j'ai fait usage.

Pour évaluer la quantité d'électricité accumulée, j'employai la méthode très simple dont M. Haldane se servait il y a long-temps (1), savoir : d'isoler la batterie et d'enlever par portions égales l'électricité repoussée de l'armature extérieure. — La caisse de ma batterie est isolée par des supports de verre d'un pied de longueur; son fond métallique est mis en communication par un fil de cuivre avec une bouteille électromètre de Lane d'un demi-pied carré, dont les deux boules sont fixées dans une distance constante. Lorsque la batterie se charge, l'électricité repoussée de la garniture extérieure s'accumule dans la bouteille de Lane et y produit de temps en temps une étincelle entre les boules fixes. Le nombre de ces étincelles, que nous désignerons par la suite par q, sera la mesure de la quantité électrique dans la batterie, si l'on admet que la condensation de l'électricité dans l'intérieur de la batterie soit indépendante de sa quantité absolue. Je me suis convaincu, par des expériences antérieures, que cette supposition était fondée. Afin que l'accumulation électrique ne soit pas retardée par l'isolation de la batterie, il fallut donner un bon conduit à la face extérieure de la bouteille de Lane; je

(1) Nicholson, Journ. of nat. phil., 1, p. 156.

la fis communiquer, pour cela, avec le conduit général, qui se composait d'un fil de laiton assez gros aboutissant au toit de zinc de la maison. Au dessous du fil de cuivre horizontal qui liait la face extérieure de la batterie à la bouteille de Lane, une bande flexible de cuivre fut attachée à un crochet isolé; cette bande touchait fermement le fil et continuait jusqu'au conduit général. Pendant la charge de la batterie, la bande flexible fut écartée du fil mentionné par une tige coudée. L'armature intérieure de la batterie communiquait avec une boule de métal fixée sur un support de verre vis-à-vis d'une boule pareille également isolée. Un fléau de balance terminé par deux boules et soutenu au delà de son milieu sur une plaque isolée, était placé entre les deux boules isolées et les touchait simultanément. Lorsqu'on écartait le fléau des boules isolées, il fut arrêté par le bras d'un levier et fixé dans une position oblique. La boule extérieure de cet appareil déchargeur communiquait directement à l'une des branches d'un excitateur universel dont l'autre communiquait par des pièces métalliques au crochet isolé. Le circuit de la batterie se composait donc de plusieurs conducteurs qui étaient intimement joints à l'aide des vis de pression. La manipulation des expériences est très facile à exécuter. On écarte préalablement la bande de cuivre et le fléau de leur position ordinaire; on charge la batterie par une machine électrique en comptant les explosions de l'électromètre de Lane; on fait de suite toucher la bande au fil de la batterie, et on tire le cordon attaché au bras de levier de l'appareil déchargeur. Le fléau tombe et produit la décharge de la batterie. Outre les

pièces décrites du circuit, il y en avait de variables, savoir : entre le crochet isolé et l'une des branches de l'excitateur, un fil de platine renfermé dans la boule d'un thermomètre à air ; et entre les branches de l'excitateur, des fils de dimensions diverses.

Il faut attribuer à la construction imparfaite du thermomètre (1) que les expériences de M. Harris sont restées infructueuses ; nous donnerons donc la description détaillée de l'instrument dont nous nous sommes servi. Un tube de verre de 200''' de longueur, terminé par un ballon de verre de 3 1|2'' de diamètre, et d'un vase de 6''',3 de largeur sur 2'',5 de hauteur, est fixé sur une planche de bois attachée par des charnières à une planche horizontale. Le tube, muni d'une échelle divisée en lignes, peut être incliné à volonté vers l'horizon et fixé dans sa position à l'aide d'un arc de métal et d'une vis de pression. On verse dans le vase de l'acide sulfurique coloré, étendu avec de l'alcool. Le ballon du thermomètre est perforé en trois places, dont deux sont diamétralement opposées. Des douilles de métal, mastiquées sur ces deux ouvertures, se ferment hermétiquement par des couvercles qu'on y visse. La troisième ouverture est montée d'une pièce de métal perforée qui est fermée au moyen d'un bouchon métallique. Dans les deux douilles entrent sans frottement deux cylindres de 7,8''' de longueur sur 2''' d'épaisseur, munis à l'extrémité extérieure d'un écrou. A l'autre bout, chaque cylindre est creusé coniquement et y embrasse un petit cône dont la base

(1) Voir Philos. Transact. for 1827.

est incisée et le sommet se prolonge en une vis. On met préalablement les deux pièces accessoires l'une vis-à-vis de l'autre sur la table, on introduit le fil de platine dont on va déterminer l'échauffement dans les fentes des cônes, et on le fixe en vissant les cônes dans les excavations des cylindres, qui se prolongent pour cela en spirale. Or une tige de métal est vissée à l'extrémité d'un des cylindres, et on la passe aisément à travers le ballon du thermomètre en entraînant les cônes et le fil de platine. On dévisse alors la tige et on étend le fil à l'aide des écrous. Les couvercles qui ferment les douilles sont perforés à l'extrémité, des fils assez gros de laiton les joignent au crochet isolé d'un côté, et à l'excitateur universel de l'autre. De cette manière, le fil de platine fait partie du circuit de la batterie; il s'échauffe par la décharge, et en dilatant l'air du ballon, il fait descendre le liquide dans le tube. L'instrument est d'autant plus sensible que, à conditions égales, l'inclinaison du tube vers l'horizon est plus grande.

Pour apprécier d'une manière approchée l'échauffement du fil, nous négligeons le refroidissement de l'air causé par les parois du ballon pendant le temps, en général très court, de l'abaissement du liquide. Soit θ l'espace parcouru par le liquide en lignes, t la température primitive du fil et T l'accroissement de cette température; il est facile de voir qu'on aura

$$T=\left(\frac{1}{\alpha}+t\right)\left(\frac{\cos\varphi}{nb}+\frac{1}{\nu}\right)\left(\frac{mc}{MC}+1\right)\theta \ldots (1)$$

où m désigne la masse d'air du ballon, c sa chaleur spécifique sous volume constant, α la dilatation pour un

degré centigrade ; M la masse, et C la chaleur spécifique du fil de platine ; v la longueur d'un cylindre de la capacité du ballon et de même largeur que le tube ; φ l'inclinaison du tube vers la verticale, n la pesanteur spécifique du mercure divisée par la pesanteur spécifique du liquide dans le thermomètre ; b la pression de l'air (supposée 336''') au commencement de l'expérience. Nous remplaçons m par $\frac{V\gamma b}{1+\alpha t}$, représentant le volume du ballon par V, et la pesanteur spécifique de l'air sous une pression d'une ligne et à la température zéro par γ. Le fil de platine étant cylindrique, M aura la valeur $lr^2\pi g$, où l est la longueur, r le rayon du fil et g sa pesanteur spécifique. Pendant la durée de l'observation, que la boule du thermomètre reste fermée, la température de la chambre et la pression barométrique doivent être censées constantes ; mais entre les observations différentes que l'on veut comparer, ces élémens peuvent varier sensiblement. Il est cependant facile de voir que les corrections de θ dépendantes de ces variations, sont extrêmement petites. En nommant μ la masse d'air du ballon à température constante et sous pression d'une ligne, on aura (si l'on fait $\frac{n}{\cos\varphi}=e$)

$$\frac{d\theta}{db}=-\frac{\frac{\mu c}{MC}-\frac{v}{eb^2}}{\left(\frac{\mu cb}{MC}+1\right)\left(\frac{v}{eb}+1\right)}\theta.$$

L'autre correction, dépendante d'un changement de température, sera

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{\varphi}{\frac{m'c}{MC} + (1 + \varphi t)}\,\theta.$$

où m' est la masse d'air sous pression constante et à la température zéro. Je trouvai pour l'instrument dont nous nous servons

$$V = 40766 \text{ lign. cub.} \quad v = 320307. \quad \varphi = 83^\circ \tfrac{1}{2}.$$
$$n = 15.$$

Les autres valeurs qui entrent dans la formule sont connues. Dans le cas très défavorable où un fil de platine de $0'''1$ de diamètre et de $5'''$ de longueur serait placé dans le ballon, on aurait, si la hauteur du baromètre variait de $336'''$ à $336 + db$

$$d\theta = \mp 0{,}000355\ \theta db,$$

et pour une variation de température de 15° à $15 - dt$,

$$d\theta = \pm 0{,}0000095\ \theta dt.$$

L'erreur inévitable de l'observation dépasse de beaucoup ces corrections.

Après avoir fini une expérience, on rouvre le ballon et laisse le fil refroidir; avant de charger le ballon de nouveau, on met le bouchon de métal doucement à sa place. Si le refroidissement du fil a été complet, le liquide descend dans le tube et s'arrête; sinon il recommence à monter. Il faut observer qu'on ne doit pas choisir les températures initiales t trop différentes dans des expériences que l'on veut comparer entre elles. L'échauffement T du fil dépend probablement de sa température

primitive t, dépendance dont on ne saurait tenir compte. On présume dans toutes les expériences suivantes $t=15°$. En calculant les valeurs constantes de la formule (1), on a pour le calcul logarithmique :

$$\left.\begin{array}{r} \log F = 7{,}86885 + \log(B+1) + \log \theta \\ \log B = 0{,}65678 - \log r^2 - \log l \end{array}\right\} \ldots (2)$$

où θ est l'espace parcouru par le liquide dans le tube, T l'échauffement cherché du fil de platine dont l est la longueur et r le rayon. Les dimensions du fil étant mesurées et θ étant connu par l'observation du thermomètre, on trouve T tout de suite à l'aide des logarithmes de Gauss.

PREMIÈRE PARTIE.

Dépendance de l'échauffement d'un fil de platine par la décharge électrique, de ses dimensions.

A) *Dépendance de l'échauffement du fil de ses dimensions, le circuit de la batterie restant constant.*

1) Influence de la longueur du fil.

On fit communiquer la boule de l'appareil déchargeur par un fil de laiton de 25 $\frac{1}{4}''$ de longueur et de $1''',4$ de diamètre, à une des branches de l'excitateur universel, et celle-ci, par un fil de $7'',3$ de longueur sur $1''',3$ d'épaisseur, avec le couvercle libre du thermomètre. Des fils de platine de différente longueur, pliés en hélice, furent étendus dans le ballon du thermomètre. Les boules de la bouteille de Lane, dont on observe le nombre q des

explosions, conservaient dans toutes les expériences suivantes la distance d'une ligne. La batterie se composait de 5 jarres de $1\frac{1}{2}$ pied carré de surface, armées chacune, exécutées avec le soin nécessaire. On suppose le nombre s des jarres employées à l'expérience, proportionnel à l'étendue de la batterie. Après avoir fait une série d'observations on calcule la constante h à l'aide de la formule $\theta = h\frac{q^2}{s}$ pour chaque observation, et on en prend la valeur moyenne que nous désignons par θ_1. C'est l'espace parcouru par le liquide, en supposant $q=1$ $s=1$. Je me suis dispensé de chercher θ_1 d'une manière plus rigoureuse, qui aurait donné une valeur partout plus petite, mais moins à justifier. Il ne faut pas oublier que nous négligeons le refroidissement de l'air par les parois du ballon, et que les valeurs les plus grandes de θ résulteront toutes trop petites, le temps de l'abaissement du liquide n'y étant plus négligeable. Dans les tables suivantes θ est le milieu de deux observations.

$l = 41''',9.$ $\theta = 0,59\frac{q^2}{s}.$

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
3	2.3	1,8				
4	3,5	3.1				
5	5,5	4.9	4,0	3,7		
6	7.0	7,1	5.7	5,3	4,0	4,2
7	9,2	9,6	7.2	7,2	5,7	5,8
8	11,8	12,6	9.5	9,4	7,5	7,5
9	15,4	15,9	11,9	11,9	9,4	9.6
10			14,1	14,7	11,9	11,8
11					13,9	14,3

$l=85''',7.$ $\theta = 1,03\frac{q^2}{s}.$

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
3	4,0	3,1				
4	6.1	5,5	5	4,1		
5	9.5	8,6	6,5	6,4	5	5,1
6	12,1	12,4	9,8	9,3	7,5	7,4
7	16,7	16,8	12,2	12,6	9,9	10,1
8			15,5	16,5	13,1	13,2
9					15,9	16,7

Le rayon du fil était de 0''',050, et de là dans la formule (2)

$$\log B = 3{,}25884 - \log l.$$

En calculant l'échauffement T, qui répond à la valeur θ, on a

longueur du fil 41''',9, échauffement 0°,193
» » 85,7 » » 0,169

Un fil de longueur double éprouve donc un échauffement presque égal à l'échauffement du fil plus court. On devait présumer que la différence observée tenait au retard du temps de la décharge que causait le fil long. Pour éviter cet inconvénient, j'ajoutai l'autre branche de l'excitateur au circuit, et j'insérai entre les branches un fil de platine d'une longueur telle, que les deux fils de platine employés à l'expérience avaient ensemble la longueur de 129''',7. θ est simple observation qui ne fut répétée que dans quelques expériences trop incompatibles avec les autres.

$l = 123''',7$ (fil interc. 6ᵐ).

$$\theta = 1{,}32\,\frac{q^2}{s}.$$

s	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
3	4,7	4,0				
4	7,3	7,0	5,4	5,3		
5	10,7	11,0	8,4	8,3	7,0	6,6
6	15,8	15,8	12,0	11,9	9,6	9,5
7			16,0	16,2	12,7	12,9
8					16,3	16,9

$l = 96''',7$ (fil interc. 33).

$$\theta = 1{,}00\,\frac{q^2}{s}.$$

s	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
4	5.8	5.3				
5	8,9	8.3	6,0	6.2	4.9	5.0
6	12,0	12,0	9,5	9,0	7,1	7.2
7	16,2	16,3	12.3	12,2	9.8	9,8
8			15,6	16,0	12,0	12,8

$l = 67^m,7$ (fil interc. 62).

$\theta = 0,74 \frac{q^2}{s}$.

s	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
4	4,2	3,9				
5	6,4	6,2				
6	9.2	8,9	6.7	6.7		
7	11,6	12,1	9.0	9,1	7,7	7,3
8			12,1	11,8	9,7	9,5
9			14,5	15,0	11,3	12,0
10					13,3	14,8

$l = 42^m,0$ (fil interc. 87,7).

$\theta = 0,46 \frac{q^2}{s}$.

s	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
5	4,3	3,8				
6	5,4	5.5				
7	7,3	7,5	6,2	5.6	8.0	4,5
8	10,2	9,6	7,4	7,4	7,0	5,9
9			8,8	9,3	6,2	7,5
10			10,6	11,5	5,8	9,2

Le rayon r du fil était de $0''',03964$, on a donc dans la formule (2)

$$\log B = 3,46058 - \log l,$$

d'où l'on trouve l'échauffement T des fils.

Longueur l.	$\theta_{,}$.	$T_{,}$.
123,7	1,32	0,238
96,7	1,00	0,228
67,7	0,74	0,239
42,0	0,46	0,237

Les valeurs de T s'écartent si peu de la valeur moyenne, que nous les supposons égales. Il suit de là :

« L'échauffement qu'un fil de platine éprouve par la « décharge électrique, est indépendant de sa lon- « gueur. »

2) Influence de l'épaisseur du fil sur son échauffement.

Nous avons vu dans les expériences précédentes qu'on peut changer à volonté la place des pièces qui composent le circuit électrique, sans altérer la durée de la dé-

charge, pourvu que la nature des jonctions reste la même. Cela présente un moyen très facile de comparer l'échauffement de deux fils de diamètre différent. On fixe l'un d'eux dans le ballon du thermomètre, l'autre entre les branches de l'excitateur. Après avoir fixé la série d'observations desquelles on dérive la première valeur de θ_1, on fait changer de place aux fils et on commence l'autre série. J'employais des fils de platine recuits, dont je déterminai le diamètre sous un microscope composé (grossissement 190) à l'aide d'un micromètre à vis qui accusait la dix-millième partie d'un pouce. Chaque mesure rapportée est la moyenne de six observations. Les rayons sont écrits en six caractères pour le contrôle du calcul, qui fut exécuté avec des logarithmes à 5 décimales, résultant de la réduction des parties du micromètre.

		r.	Erreur moyenne.
Fil de platine	I.	0,039640	0,000084
»	II.	0,023212	0,000054
»	III.	0,058304	0,000109
»	IV.	0,036170	0,000104
»	V.	0,080486	0,000029

Fil I (V intercalé).
$r = 0^m,0396.$ $l = 86^m,2.$

$\theta = 1,05 \frac{q^2}{s}.$

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
4	6,4	5,6				
5	8,8	8,8	7,0	6,6	6,0	5,3
6	12,0	12,6	9,8	9,5	7,6	7,6
7	15,9	17,2	12,5	12,9	10,4	10,3
8			16,2	16,8	13,0	13,4

Fil V (I intercalé).
$r = 0,0805$ $l = 105,4.$

$\theta = 0,25 \frac{q^2}{s}.$

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
5	3,0	2,1				
7	4,8	4,1	3,7	3,1		
9	6,8	6,8	5,7	5,1	4,5	4,1
11	9,1	10,1	7,2	7,6	6,0	6,1
13			9,2	10,6	8,0	8,4
15					9,5	11,2

On a dans l'équation (2)

$$\text{Pour le fil I } \log B = 3{,}46058 - \log l$$
$$\text{» » V } \log B = 2{,}84534 - \log l.$$

Par conséquent

$$\text{Echauffement du fil I } T_{\iota} = 0^{\circ}{,}2684$$
$$\text{» » » V } T_{\iota}' = 0{,}0141.$$

Ces nombres sont sensiblement réciproques aux quatrièmes puissances des rayons des fils. Car en supposant la première valeur exacte, et en calculant la seconde d'après la loi indiquée, on a $T_{\iota}' = 0^{\circ},0158$. Cet échauffement répond à $\theta_{\iota}' = 0,279$. La valeur dérivée des observations $\theta_{\iota}' = 0,25$, est donc trop petite de la quantité appréciable 0,029. Cette différence s'explique facilement par l'épaisseur du fil V, l'échauffement duquel cause un abaissement très lent du liquide dans le tube du thermomètre. Le refroidissement de l'air par les parois du ballon doit conséquemment diminuer l'ensemble des observations, et de là la valeur dérivée de θ_{ι}'.

Fil IV (III intercalé).
$r = 0,036$. $l = 59^{m},7$.
$\theta = 0,91 \frac{q^2}{s}$.

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
4	5,3	4,9	4,0	3,6		
5	7,1	7,6	6,0	5,7	5	4,6
6	10,2	10,9	8,2	8,2	6,8	6,6
7	12,8	14,9	10,7	11,1	8,4	8,9
8					11,0	11,6

Fil III (IV intercalé).
$r = 0,058$. $l = 100^{m},4$.
$\theta = 0,56 \frac{q^2}{s}$.

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
4	3,8	3,0				
6	7,0	6,7	5,7	5,0	4,3	4,0
8	11,2	11,9	9,3	9,0	7,6	7,3
10			13,2	14,0	10,9	11,2
12			16,5	20,2	14,3	16,1

Il faut mettre dans la formule (2)

Pour le fil IV $\log B = 3{,}54008 - \log l$
III $\log B = 3{,}12538 - \log l$.

On a donc l'échauffement du fil IV $T_{,} = 0^{\circ}{,}3775$
III $T_{,}' = 0{,}0592$.

La loi supposée, donnant $T_{,}' = 0{,}0589$, est donc en accord parfait avec les observations.

Fil II (I intercalé).
$r = 0^{m}{,}023$. $l = 42{,}2$.

$\theta = 0{,}89 \frac{q^2}{s}$.

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
4	5,3	4,8				
5	7,4	7,4	6,0	5,6	4,4	4,4
6	10,3	10,7	8,5	8,0	6,6	6,4
7	14,2	14,5	11,0	10,9	8,4	8,7
8			13,5	14,2	10,7	11,4

Fil I (II intercalé).
$r = 0{,}0396$. $l = 85{,}8$.

$= {,}62 \frac{q^2}{s}$.

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
4	3,8	3,3				
5	5,7	5,2	4,6	3,9		
6	7,2	7,4	5,8	5,6	4,6	4,5
7	9,2	10,1	7,5	7,6	5,9	6,1
8			9,0	9,9	8,0	7,9
9					9,1	10,0

On a donc la formule (2)

pour le fil II $\log B = 3{,}92534 - \log l$.
I $\log B = 3{,}46058 - \log l$.

De là suit

échauffement du fil II $T' = 1{,}3196$
I $T_{,}' = 0{,}1588$

Le rapport des quatrièmes puissances des rayons suppose $T_{,}' = 0{,}155$.

Les différences entre le calcul et les observations sont

tout-à-fait négligeables dans des expériences pareilles; la loi suivante est donc confirmée par elles :

« Quand la même quantité d'électricité, complétement déchargée dans le même intervalle de temps, « traverse des fils de même nature, mais de dimensions « différentes, chaque fil éprouve une élévation de température indépendante de sa longueur et réciproquement proportionnelle à la quatrième puissance de son « rayon. »

Chaque fil reçoit donc par la décharge électrique une quantité de chaleur proportionnelle à sa longueur et en raison inverse du carré de son rayon.

Pour résumer nos résultats d'une manière tout-à-fait empirique, imaginons une batterie de l'étendue s, chargée d'une quantité électrique q, et composons le fil conjonctif de fils soudés bout à bout. Ces fils, de même nature, mais de dimensions différentes, soient désignés par les nombres 1, 2, 3... n, sans égard à l'ordre dans lequel ils suivent. L'échauffement de tous ces fils par la décharge électrique sera représenté par la formule

$$T_n = \frac{\beta}{r_n^4} \cdot \frac{q^2}{s} \quad \ldots (3)$$

où T_n signifie l'élévation de température du fil n, dont r_n est le rayon; la constante β est l'échauffement pour les unités des variables. Les quantités de chaleur, rendues libres dans les fils, peuvent se calculer d'après la formule

$$W_n = \frac{\gamma \cdot l_n}{r_n^2} \cdot \frac{q^2}{s},$$

où W_n désigne la quantité de chaleur survenue dans le

fil n, dont l_n est la longueur, et r^n le rayon ; γ est une constante nouvelle.

B) *Influence des dimensions du fil conjonctif de la batterie sur l'échauffement d'un fil invariable.*

1) Influence de la longueur du fil conjonctif.

Afin que l'influence de la longueur variable du circuit électrique sur un fil invariable fût sensible, je renforçai les parties invariables de l'appareil et j'en éloignai toutes les jonctions moins intimes. On remplaça l'excitateur universel par un autre, travaillé avec plus de soin, dont les branches se dirigeaient à friction dure dans toutes les directions. Les boîtes des branches étaient munies de pièces prominentes perforées où les fils conjonctifs furent fixés à l'aide de vis de pression. L'un de ces fils, de 27″ de longueur sur 1‴,7 de diamètre, aboutit à la boule du déchargeur, l'autre de 9″ de longueur au couvercle du thermomètre. A quelque distance de la batterie un grand châssis fut placé, dont les soutiens transversaux, distans de cinq pieds, étaient formés de tubes assez épais de verre. Quelques centaines de pieds d'un fil de cuivre de 0‴29 de diamètre furent roulées autour de ces soutiens, et on empêcha, par un enduit de cire d'Espagne, que l'électricité ne passât pas le long des soutiens. Dans les tenailles à l'extrémité des branches de l'excitateur, on fixait deux fils de cuivre, l'un de 4′ 3″, l'autre de 5′ 8″ de longueur, desquels on tordait les bouts libres autour du fil du grand châssis. Cette sorte de jonction équivalait pour nos expériences à presque une soudure.

La distance des points d'attache de ces deux fils, qui fut successivement augmentée, était d'abord de 3 pouces. Nous désignerons la longueur du long fil qui s'ajoutait, en pieds par λ. Au thermomètre restait invariablement le fil de platine I de 86‴,2 de longueur. La valeur de θ résulte en général d'une simple observation.

$\lambda=0.\quad \theta=0,78\,\frac{q^2}{s}.$

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
4	4.5	4 2				
5	6 6	6,5	5.1	4,9	4,0	3,9
6	9,2	9,4	7,4	7 0	5.6	5,6
7	12,1	12,7	9 5	9,6	7,7	7,6
8			12,0	12,5	9,8	10,0

$\lambda=9',6.\quad \theta\ 0,69\,\frac{q^2}{s}.$

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
4	4,0	3.7				
5	6,0	5,8	4,5	4.3	3,8	3,5
6	8,1	8,3	6,2	6,2	5,2	5,0
7	11,0	11,3	8,7	8,5	6,7	6,8
8			10,7	11,0	8,7	8,8

$\lambda=49',0.\quad \theta=0,48\,\frac{q^2}{s}.$

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
5	4.3	4,0	3,3	3,0		
6	5,6	5,8	4,3	4,3	3,5	3,5
7	7,2	7,8	5.9	5,9	4,7	4,7
8	9	10,2	7,7	7,7	6,2	6,1
9					7,7	7,8

$\lambda=98',4.\quad \theta=0,34\,\frac{q^2}{s}.$

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
6	4,2	4,1	3,2	3,1		
7	5.5	5,6	4,3	4,2	3,4	3,3
8	6,9	7,3	5.5	5,4	4.3	4,4
9	8,2	9,2	6,7	6,9	5,4	5,5
10					6,6	6,8

$\lambda=147',7.\quad \theta=0,27\,\frac{q^2}{s}.$

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
6	3.3	3,2				
7	4,2	4,4	3,7	3,3		
8	5.5	5.8	4,3	4.3	3,7	3,5
9	6,7	7,3	5,2	5,5	4.7	4,4
10			6,9	6,8	5,4	5,4
11					6,4	6,5

$\lambda=246',4.\quad \theta=0,21\,\frac{q^2}{s}.$

5	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
6	2.5	2,5				
7	3.6	3,4	2,5	2,6		
8	4,6	4.5	3,4	3,4	2,8	2,7
9	5,5	5,7	4,1	4,3	3.6	3,4
10			5,3	5,3	4,2	4,2
11					5,1	5,1

Puisque le fil de platine dans le thermomètre restait partout le même, nous pourrons substituer la valeur θ à l'échauffement réel T_1 du fil, qui lui est proportionnel. On s'aperçoit facilement que l'échauffement diminue à mesure que la longueur du fil intercalé augmente. La température causée par une faible charge, quand 10 pieds du fil sont insérés dans le circuit, exige une accumulation électrique considérable après l'intercalation de 256',7 du fil. En prolongeant le fil, on arrive bientôt au point où les températures les plus grandes ne sont plus effectuées par la batterie. Prenons, au lieu du fil intercalé, un tube rempli d'eau, ou un petit cylindre de bois mouillé que nous insérons dans le circuit, et cette limite est atteinte tout de suite pour les températures les plus petites. Alors une très grande quantité d'électricité peut traverser le fil du thermomètre sans affecter en rien le liquide indicateur. Mais ici la décharge n'est plus instantanée, comme avant l'intercalation du fil le plus long; elle dure un intervalle de temps appréciable. Revenons avec cet exemple à nos expériences, et supposons que la durée de la décharge soit plus longue après l'insertion de 256',7 du fil de cuivre, qu'elle n'est à l'insertion de 10 pieds du même fil. L'échauffement du fil au thermomètre semble être en raison inverse de la durée de la charge. Soit a l'échauffement du fil, quand l'électricité accumulée est déchargée dans le temps 1, il serait $\frac{a}{1+b}$, si le temps $1+b$ s'écoulait pendant la décharge. Le retard b de la décharge, causé dans nos expériences par la longueur λ du fil intercalé, peut être désigné par $f(\lambda)$; nous aurons de là la forme de l'équation

par laquelle nous essaierons de représenter les expériences $T_1 = \frac{a}{1 + f(\lambda)}$. Le caractère T_1 signifie, comme auparavant, l'échauffement du fil par la quantité d'électricité 1, accumulée sur la surface 1; nous lui substituons θ_1 l'indication du thermomètre sous des conditions pareilles. La valeur approchée de a est immédiatement donnée par la première série d'observations $a = 0{,}78$. Calculant à l'aide de la formule $\theta_1 = \frac{0{,}78}{1 + f(\lambda)}$ les valeurs de $f(\lambda)$, et essayons de les rendre identiques en les divisant par une fonction de λ. On y arrive en divisant ces valeurs par λ, comme l'indique le tableau suivant :

	λ	θ	$f(\lambda)$	$\frac{f(\lambda)}{\lambda}$
1		0,78		
2	9,6	0,69	0,1304	0,01358
3	49,0	0,48	0,6250	0,01275
4	98,4	0,34	1,294	0,01315
5	147,7	0,27	1,889	0,01279
6	246,4	0,21	2,714	0,01101

Avec la moyenne des quatre premières valeurs de $\frac{f(\lambda)}{\lambda}, = 0{,}013$, on élimine $f(\lambda)$ dans l'équation fondamentale. L'équation résultante

$$\theta_1 = \frac{0{,}78}{1 + 0{,}013 \cdot \lambda}$$

représente les observations de la manière suivante :

	θ_1		
	observé.	calculé.	différence.
1	0,78	0.78	
2	0,69	0,693	— 0,003
3	0,48	0,476	0,004
4	0,34	0,342	— 0,002
5	0,27	0,267	+ 0,003
6	0,21	0,186	+ 0,024

Ce n'est que la dernière différence qui soit sensible; l'accord de la formule avec l'observation est d'ailleurs si satisfaisant, que nous nous dispenserons de calculer des corrections pour les constantes. La formule

$$T_1 = \frac{a}{1 + b.\lambda}$$

est prouvée par les observations, nous l'énonçons :

« L'échauffement d'un fil par la décharge électrique « est réciproquement proportionnel à la durée de la dé- « charge ; le retard que la décharge éprouve par l'alon- « gement du fil conjonctif est en raison directe de la « longueur du fil ajouté. »

2) Influence de l'épaisseur du fil conjonctif sur l'échauffement d'un fil invariable.

Lorsqu'on supprime le fil de cuivre dans l'appareil et qu'on met entre les branches de l'excitateur universel des fils de platine de dimensions diverses, on observe aisément que le fil invariable du thermomètre s'échauffe d'autant moins, que le fil intercalé est plus fin à longueur égale. On conclut de là que dans les expériences précédentes l'épaisseur constante du fil de cuivre entrait dans

la formule, et que nous pourrons adapter cette formule aux expériences nouvelles, en remplaçant la constante b par une fonction réciproque de ρ, rayon du fil intercalé.

La formule $\theta_{,} = \frac{a'}{1 + \frac{b'.\lambda}{f(\rho)}}$ servirait à représenter nos expériences si nous réussissons à déterminer la fonction $f(\rho)$. Pour avoir la valeur constante a', il fallait rendre $\frac{\lambda}{f(\rho)}$ si petit que possible; je plaçai pour cela un fil de platine de 0''',46 de diamètre et de 1''',9 de longueur entre les branches. Ayant déterminé la valeur approchée de $a' = 1,35$, je disposai successivement entre les tenailles de l'excitateur des fils de platine dont λ est la longueur et ρ le rayon. Je rapporterai d'abord les mesures des rayons évaluées, comme précédemment, au moyen d'un microscope composé.

		Rayon.	Longueur moyenne.
Fil de platine	VI	0''',050000	0,000046
»	VII	0''',032545	0,000050
»	VIII	0''',076545	0,000142
»	IX	0''',11606	0,000234

Dans les observations suivantes, comme dans les précédentes, le fil I de 36''',2 de longueur se trouvait au thermomètre.

$\frac{\lambda}{\rho} = 0$

$\theta = 1,35 \frac{q^2}{s}$

q	θ obs.	θ calc.	θ obs.	θ calc.	θ obs.	θ calc.
3	4,5	4,0				
4	7,2	7.2	5,8	5,4		
5	11,2	11,3	8.5	8.4	7,1	6,8
6	16,0	16,2	12,3	12,2	9,7	9,7
7			16,3	16,5	13 5	13,2
8					16,9	17,3

IX. $\lambda = 144'''$ $\rho = 0''' 116$

$\theta = 1,23 \frac{q^2}{s}$

q	θ obs.	θ calc.	θ obs.	θ calc.	θ obs.	θ calc.
4	6.8	6.4	5,4	4,8		
5	10,5	10,3	8,1	7,7	6,0	6,2
6	14,1	14,8	11,0	11,1	9,1	8,9
7	18,2	20,1	15,0	15,1	12,0	12,1
8					15,3	15,5

VIII. $\lambda = 144'''$ $\rho = 0,0765$

$\theta = 1,11 \frac{q^2}{s}$.

s	3		4		5	
q	θ obs.	θ calc.	θ obs.	θ calc.	θ obs.	θ calc.
3	3,8	3,3				
4	6,0	5,9	5,0	4,4	3,9	3,6
5	9,0	9,5	6,9	6,9	5,8	5,6
6	3,2	12,0	9,3	10,0	8,0	8,0
7			12,2	13,4	10,4	10,9

III. $\lambda = 100'''4$ $\rho = 0,0583$

$\theta = 1,06 \frac{q^2}{s}$.

s	3		4		5	
q	θ obs.	θ calc.	θ obs.	θ calc.	θ obs.	θ calc.
4	5.9	5,7	4.5	4,2		
5	9,2	8,8	6,3	6,6	5;5	5,3
6	12,7	12,7	9,4	9.5	7.7	6,7
7	16,5	17,3	12,2	13,0	10,5	10,4
8					12,7	13,5

VI. $\lambda = 144.$ $\rho = 0,030$

$\theta = 0,91 \frac{q^2}{s}$.

s	3		4		5	
q	θ obs.	θ calc.	θ obs.	θ calc.	θ obs.	θ calc.
4	5,8	4,9				
5	7,5	7,6	6.2	5.7	4.9	4,6
6	10,4	10,9	8.2	8,2	6,7	6,6
7	13,7	14,9	10,9	11,1	8,8	8.9
8			13,6	14,6	11,3	11,6

I. $\lambda = 84,0$ $\rho = 0,0396$

$\theta = 0,92 \frac{q^2}{s}$.

s	3		4		5	
q	θ obs.	θ calc.	θ obs.	θ calc.	θ obs.	θ calc.
4	5,0	4,9				
5	7,8	7,7	5,9	5,7	4,7	4,4
6	10,6	11,0	8,2	8,3	6,8	6,6
7	14,0	14,0	10.4	11,2	9,0	9,0
8			13,4	14,7	11,0	11,8

VII. $\lambda = 17{,}0 \quad \rho = 0{,}0325$

$$\theta = 1{,}18\,\frac{q^2}{s}.$$

s	3		4		5	
	θ		θ		θ	
q	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
3	4,0	3,5				
4	6,4	6,5	5,2	4,7	4,2	3,8
5	9,3	9,8	7,3	7,4	6.5	5,9
6	12,3	14,2	10,4	10,6	8,2	8,5
7			12,8	14,4	10,6	11,6

La formule $\theta_{\prime\prime} = \dfrac{1{,}35}{1 + \dfrac{b'\lambda}{f(\rho)}}$ nous fournit les valeurs de $\dfrac{b'}{f(\rho)}$; la multiplication par ρ^2 les rend toutes identiques, ce que montre le tableau suivant :

Fil	λ	ρ	$\theta_{\prime}$	$\dfrac{b'}{f(\rho)}$	$\dfrac{\rho^2.b'}{f(\rho)}$
	$\dfrac{\lambda}{\rho} =$	0	1,35	0	
IX	0''',1160	144'''	1,23	0.000677	0.00000912
VIII	0 ,0765	144	1,11	0,001501	0.00000880
III	0 ,0583	100,4	1 06	0.002724	0,00000926
VI	0 ,0500	144	0,91	0,003358	0,00000840
I	0 ,0396	84	0,92	0.005563	0,00000874
VII	0 ,0325	17	1,18	0,008471	0,00000897

On prend le milieu de la dernière colonne $\dfrac{\rho^2\, b'}{f(\rho)} =$ 0.00000888, et en le combinant avec l'équation fondamentale, on a l'équation

$$\theta_{\prime} = \frac{1{,}35}{1 + \dfrac{0{,}00000888\,\lambda}{\rho^2}}$$

qui représente les observations.

	$\theta_{\prime}$		
	observé.	calculé.	différence.
	1,35	1,35	
IX	1,23	1,233	— 0,003
VIII	1,11	1,108	+ 0,002
III	1,06	1,069	— 0,009
VI	0,91	0,893	+ 0,017
I	0,92	0,915	+ 0,005
VII	1,18	1,181	— 0,001

Les différences rentrent dans les erreurs inévitables de l'observation. Les expériences démontrent la formule

$$T_{\prime} = \frac{a'}{1 + \frac{b' \lambda}{\rho^2}} \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (4)$$

que nous énonçons :

« L'échauffement d'un fil par la décharge électrique « est réciproquement proportionnel à la durée de la dé- « charge ; le retard que la décharge éprouve par l'in- « sertion d'un fil dans le circuit est en raison directe de « la longueur du fil, en raison inverse du carré de son « rayon. »

Résumé.

Soit une batterie électrique de l'étendue s chargée de la quantité d'électricité q ; établissons la communication entre les deux garnitures par une chaîne de fils de même nature, de la longueur l et du rayon r, où l et r varient d'un fil à l'autre, et ajoutons de plus au circuit un fil de la longueur λ et du rayon ρ, sans altérer le nombre et la nature des points d'attache. La décharge, passant par le circuit, causera dans chaque fil une élévation de tem-

pérature, qui est en général fonction de cinq variables. En désignant par T l'élévation de température du fil dont l est la longueur et r le rayon, nous aurons la formule générale

$$T = \frac{a}{r^4} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{b\lambda}{\rho^2}\right)} \cdot \frac{q^2}{s} \ldots (5)$$

Après avoir déterminé par des expériences préalables les constantes a et b, on peut calculer l'échauffement T pour chaque valeur des variables. Au cas qu'on n'examine et ne varie qu'un seul fil du circuit, on a $r = \rho$, et de là, en supprimant le diviseur partiel,

$$T = \frac{a}{\rho^2} \cdot \frac{1}{(\rho^2 + b\lambda)} \cdot \frac{q^2}{s} \ldots (6)$$

formule qui établit la dépendance de l'échauffement du fil qui complète la communication entre les armatures de la batterie, de ses dimensions et de l'accumulation électrique. La formule se simplifie au cas que λ soit très petit comparativement au circuit entier, que ρ ne dépasse pas une certaine limite, et qu'en outre la constante b soit petite en rapport à l'unité. C'est ce qui avait lieu dans les expériences rapportées dans le Mémoire cité; les fils de platine n'avaient que 34 lignes de longueur, et le temps de la décharge devait être considérable, les fils conjonctifs étant d'un petit diamètre et les attaches peu intimes. En supprimant le deuxième facteur de l'équation (5), et en supposant $\frac{q^2}{s} = 1$, on trouve $T_1 = \frac{a}{\rho^4}$ et par conséquent le produit $T_1\rho^4$ sen-

siblement constant. C'est ce qu'on voit dans le tableau suivant où β est égal à $T_{,}\rho^4$ divisé par une certaine constante A.

Rayon du fil ρ	0,119	0,078	0,0547	0,050
Echauffement du thermom. θ,	0,18	0,45	0,88	1,02
Le produit β	0,000219	0,000214	0,000197	0,000190

La longueur l du fil dont on cherche l'échauffement n'entre pas dans la formule (5), on peut conséquemment prendre T pour l'élévation de température dans la section normale du fil. La formule est déduite d'expériences et peut donc être censée empirique; cependant nous avons déjà attribué à certaines parties de celle-ci une signification hypothétique que nous reprenons ici. Nous écrivons pour cela la formule ainsi :

$$T = \frac{a}{\rho^4} \cdot \frac{q}{z}, \quad . \; . \; . \; . \quad (7)$$

et nous l'énonçons en nommant z le temps de la décharge :

« L'élévation de température dans la section normale « d'un fil homogène qui est inséré dans le circuit d'une « batterie électrique, est en raison inverse de la quatrième puissance de son rayon, et en raison directe « de la quantité d'électricité accumulée, divisée par le « temps de la décharge. »

Le temps de la décharge a l'expression compliquée

$$z = \left(1 + \frac{b\lambda}{\rho^2}\right)\frac{s}{q} \quad . \; . \; . \; . \quad (8)$$

avec la signification indiquée des lettres.

L'introduction de z comprend une conséquence qui

paraît un paradoxe au premier coup d'œil. Fixons le cas le plus simple, où un fil unique ferme la batterie. Si l'on raccourcit ce fil, le temps de la décharge diminue, mais il a encore une valeur finie quand λ s'évanouit. Nous concluons donc qu'il s'écoulerait un temps fini pendant que l'électricité chemine par un fil infiniment court. Pour admettre cette conséquence, il faut se rappeler que dans nos expériences le circuit ne se compose pas seulement de fils, mais aussi de points d'attache de ces fils, et que dans le cas le plus simple des points de jonction existent toujours. En faisant s'évanouir l'influence des fils sur le temps de la décharge, on conserve l'influence des points d'attache sur ce temps. Le temps que la formule montre indépendant du fil intercalé, et que nous avons pris pour unité, est celui dont l'électricité a besoin pour traverser les pièces invariables de l'appareil et les points de jonction qui les lient ensemble. Je rapporterai des expériences qui me semblent démontrer le grand retardement que la décharge éprouve par des obstacles que l'électricité est forcée de franchir, et j'y ajouterai quelques faits nouveaux qui me paraissent intéressans.

SECONDE PARTIE.

Influence des interruptions du circuit électrique sur l'échauffement d'un fil invariable. Propriétés du mica et du verre. Franges colorées électriques.

Chaque endroit du fil conjonctif où sa section normale change subitement, soit par rapport à sa nature ou seulement à sa grandeur, influe probablement sur le temps

de la décharge. Quand dans nos expériences deux fils semblables sont réunis par pression, cette solution de continuité ne modifie pas beaucoup la décharge, parce que le fil de platine au thermomètre rend considérable le temps entier de la décharge. Je plaçai entre les branches de l'excitateur universel un fil de cuivre de $0''',29$ d'épaisseur et d'une longueur considérable, et je dérivai de douze expériences la valeur de la constante $\theta_{,}=1,16$. Je coupai alors le fil en deux endroits et je rétablis la communication entre les pièces séparées, en les tordant ensemble. Douze observations fournirent la valeur de la nouvelle constante $\theta_{\iota}=1,12$, et cette valeur ne fût pas sensiblement changée, si j'avais soudé d'avance les points de jonction par de l'étain. Nommons le temps de décharge par le fil intègre 1 et le retard causé par une soudure c, on aura $\theta'_{\iota}=\frac{\theta_{,}}{1+2c}$, d'où $c=0,018$, quantité très petite comparativement à l'unité. Je désirais établir des solutions de la continuité métallique du circuit, et y placer des corps non-conducteurs.

Il fallut examiner préalablement l'échauffement du fil au thermomètre à mesure que la décharge s'opérait à travers une couche d'air plus ou moins grande. On fit communiquer les branches de l'excitateur à deux disques de laiton isolés (de $\frac{5}{4}'''$ d'épaisseur et de $10''',4$ de diamètre), placés parallèlement l'un vis-à-vis de l'autre, desquels on mesurait la distance à l'aide d'une vis de rappel. Des accumulations diverses d'électricité, appréciées comme précédemment par les valeurs correspondantes de q et s, causèrent l'échauffement du fil proportionnel à θ de la table suivante :

		Les disques		
		en contact.	distans de $0''',1$.	de $1''',0$.
s	q	θ		
3	3	4,8	4.6	5,3
	4	7,7	7,0	7.0
	5	11.0	10.9	10,3
	6	15,6	14,5	13.7
4	4	6,0	6,0	7.3
	5	8,5	8.5	9.3
	6	12.2	11,9	12,0
	7	15,6	15,5	14,6
5	5	7,6	6.7	
	6	10,3	10,0	10.7
	7	12.9	12,3	13,0
	8	17,0	16,2	16,0

Ces résultats annoncent une cause compliquée de l'échauffement. Les nombres de la deuxième colonne, où les disques étaient éloignés de $0''',1$ l'un de l'autre, sont en effet plus petits que ceux de la première, mais de si peu qu'on ne saurait les expliquer par le résidu de la batterie. Dans la troisième colonne, où ce résidu est encore plus grand à cause de la distance considérable des disques, l'échauffement du fil résulte tantôt moindre, tantôt plus grand qu'au contact des disques. Il est donc évident qu'il entre dans ces expériences deux circonstances qui altèrent l'échauffement en sens contraire. La première circonstance c'est le résidu de la batterie qui rend compte de la diminution de l'échauffement. Pour concevoir la seconde, il faut se rappeler qu'à chaque décharge l'électricité passe entre les boules de l'appareil déchargeur, et y franchit un intervalle proportionnel à l'accumulation dans la batterie $\left(\frac{q}{s}\right)$. L'inter-

valle entre les disques est-il plus petit que la distance explosive de l'électricité entre les boules, l'étincelle part entre les boules et entre les disques; cet intervalle est-il plus grand, elle ne part qu'entre les disques. Dans le dernier cas l'électricité est complétement condensée vers le bord des disques. Cette condensation augmente la distance explosive entre les disques, ce qui est prouvé dans le Mémoire cité; mais elle augmente de même, ce que montrent les expériences présentes, la vitesse avec laquelle la décharge se transmet dans le fil conjonctif adjacent. Il suit de là que les disques étant en contact, une certaine quantité d'électricité traverse le circuit avec une certaine vitesse; si nous écartons les disques en répétant l'expérience, la quantité qui passe sera moindre, mais la vitesse plus grande. Dans l'effet calorifique la quantité diminuée sera contrebalancée par la vitesse augmentée, et il se peut que cette dernière cause surpasse la première. C'est ce qui arrivait dans celles de nos expériences, où la densité de l'électricité (la valeur de la fraction $\frac{q}{s}$) ne dépassa pas 1,25. Dans les autres expériences la condensation de l'électricité sur les disques ne paraît pas avoir été complète, de manière que l'influence de la diminution de quantité pût devenir sensible. Lorsque je démontai l'appareil, les disques parurent vers le bord couverts de taches; aucune d'elles ne s'approchait du centre de plus de deux lignes. Quand l'interruption du circuit est plus grande que ne l'est la distance explosive, la décharge ne s'opère pas; ce qui n'arrivait pas dans les expériences précédentes, mais dans les suivantes, où

où avait remplacé les disques par deux boules de laiton, l'une de 5‴,7, l'autre de 4‴,4 de diamètre.

		Les boules	
		en contact.	distantes de 1‴.
s	q	θ	
5	3	5,0	la déch. ne s'op.
	4	7,7	8,0
	5	11,2	10,0
	6	16,0	14,3
4	4	6,1	la déch. ne s'op.
	5	8,8	8,8
	6	12,5	11,3
	7	15,0	14,8
5	5	7,0	l. déch. n. s'op. pas.
	6	9,8	» » »
	7	12,5	12,4
	8	15,3	15,3

La décharge ne s'opéra pas à une densité électrique moindre de 1,35. Cela montre que la distance explosive entre les petites boules du circuit ne dépassa que de peu la distance explosive entre les boules de l'appareil déchargeur. La condensation sur les petites boules suffit pour compenser l'effet de la diminution de la quantité électrique. Il est indifférent, pour ces expériences, de quel côté du thermomètre se trouvait l'interruption du circuit. Lorsqu'on effectua l'interruption par des pointes, l'effet remarqué n'arriva pas, l'échauffement du fil au thermomètre étant partout diminué par l'écartement des pointes. Dans une série d'expériences, où les pointes étaient éloignées d'une distance de 4‴, la décharge s'opéra à une densité électrique = 1,20; mais l'échauffement du thermomètre résulta beaucoup moindre qu'il

n'était quand les pointes se touchaient. Cela s'explique facilement par le déchargement successif au moyen des pointes et par le résidu de la batterie.

Pour opposer un obstacle à la décharge, je formai l'interruption du circuit par les disques ou les boules, ou par les pointes, et j'y plaçai des corps différens non-conducteurs. L'interruption n'étant que de 0,2‴, l'échauffement du fil se trouvait être à peu de chose près le même que si elle n'existait pas. L'accumulation de l'électricité dans la batterie est donnée, comme auparavant, par la valeur de s (étendue de la batterie), et de q (quantité électrique).

Interruption formée par les disques

$s = 5 \quad q = 6$

Dans l'intervalle :	couche d'air........	$\theta =$ 9,6	
»	1 feuille de carton...	6,0	7,0
»	2 feuilles	3,9	4,5
»	lame mince de mica..	point de déch.	

$s = 5 \quad q = 8$

Dans l'intervalle :	couche d'air........	$\theta =$ 15,8	16,0
»	1 feuille de carton..	11,6	11,7
»	2 feuilles de carton et 1 f. d'étain interposée	9,5	9,8
»	2 feuilles de carton..	8,5	7,4
»	1 lame de mica....	7,4	6,2

La perforation de ces corps, la lame de mica exceptée, se fit vers le bord des disques; l'explosion de la décharge fut d'autant plus violente, que l'échauffement du thermomètre fut moindre.

Interruption formée par les boules.

$s = 5 \quad q = 8$

Dans l'intervalle :	couche d'air	θ = 15,4
»	1 feuille de carton......	12,0
»	2 f. de cart. et 1 f. d'étain	9,3
»	2 feuilles de carton.....	8,8
»	une lame de mica.......	4,9
»	la même..............	4,5

On fit enfin l'expérience avec les pointes placées en $0^{ln},2$ de distance.

$s = 5 \quad q = 8$

Dans l'intervalle :	couche d'air..	θ = 15,1
»	1 f. de carton	11,6
»	2 feuilles....	10,4
»	1 l. de mica..	6,3 4,0 5,7 3,2

Les valeurs différentes de l'échauffement à l'interposition de la même lame de mica s'attachent à d'autres phénomènes que nous rapporterons de suite.

Généralement on tire de ces expériences le résultat suivant :

« La décharge électrique échauffe le fil qu'elle tra-
« verse d'autant moins, que l'électricité eut à franchir
« un plus grand obstacle avant que la décharge partît. »

Il ne s'agit pas ici d'un obstacle qui retarde la décharge continuellement (ce qu'un corps mauvais conducteur ferait), mais d'un obstacle qui rend impossible la décharge tant qu'il existe. La diminution de l'échauffement du thermomètre montre que l'électricité, en

franchissant l'obstacle, a perdu quelque part de sa propriété calorifique. Nous avons admis que cette propriété dépend de la quantité d'électricité et de la vitesse de la décharge; or, il est facile de s'assurer que ce n'est pas ici la quantité qui soit diminuée dans le rapport nécessaire. On peut conséquemment conclure, qu'en opposant à la décharge électrique un obstacle qu'elle franchit, la durée de la décharge à travers le fil conjonctif adjacent est retardée.

Lorsqu'on se sert, comme nous l'avons fait, d'une quantité électrique la plus petite que la décharge permette, on ne réussit que rarement à percer une lame de mica à l'endroit même où le fil conjonctif la touche. Presque toujours l'électricité chemine dans le plan de la lame et la perce à un endroit qui montre une continuité moins intime. Souvent la décharge s'opère au bord même de la lame. L'échauffement du fil au thermomètre est d'autant moindre, que l'électricité a parcouru un chemin plus long dans le plan de la lame. Les expériences suivantes sont faites avec une lame de mica d'épaisseur partout égale de $0''',023$, et d'une transparence parfaite.

Interruption du circuit formée par les disques.

$$s = 5 \qquad q = 8 \qquad \theta = 16,0$$

Distance du fil conjonctif à l'endroit où la lame de mica est percée	$3'''$	$5''',5$	$8'''$	$8'''\frac{1}{3}$	$9'''\frac{1}{4}$
Echauffement du thermomètre	8,5	7,4	5,5	4,9	4,5

Interruption formée par les pointes.

$$s = 5 \qquad q = 8 \qquad \theta = 15,1$$

Distance du fil à l'endroit percé	$6'''\frac{1}{2}$	$7'''\frac{1}{2}$	$12'''$	$13'''\frac{3}{4}$
Echauffement du thermomètre	6,3	5,7	4,0	3,2

Ces expériences, et le résultat qui en dérive, rentrent dans le résultat rapporté tout à l'heure, puisqu'un chemin plus grand sur le mica peut être pris pour un obstacle plus grand opposé à l'électricité. L'explosion la plus forte répondait ici de même à l'échauffement le plus petit du fil.

Les traces que l'électricité laisse sur le mica sont extrêmement régulières; nous décrirons d'abord, pour les distinguer, les traces électriques sur le verre. Un carreau de verre de 0''',39 d'épaisseur, soigneusement essuyé et chauffé de sorte qu'il isolait parfaitement dans toutes les directions l'électricité faible d'un électromètre à feuilles d'or, fut placé entre les pointes du circuit dont on avait éloigné le thermomètre. La quantité d'électricité 15 accumulée dans 4 jarres, se déchargeait sur le bord même du carreau, éloigné des pointes de la distance 15''' ½, et elle laissait des traces sur les deux faces. Ces traces sont dépolies, elles crient sous la touche d'un corps lisse et elles montrent sous la loupe l'apparence du verre attaqué par du sable. Lorsqu'on examine le carreau à l'électromètre, en le prenant entre les doigts, on trouve que le verre est devenu conducteur dans les traces et dans plusieurs autres endroits qui ne sont pas du tout marqués. On peut rendre visibles tous ces endroits en soufflant sur le carreau par quoi ils ne sont pas mouillés et forment des ramifications plus ou moins étendues. Après avoir lavé le carreau avec de l'acide nitrique et l'avoir essuyé, on ne trouvait pas changée la propriété conductrice de ces endroits. Des expériences répétées donnèrent des résultats pareils, mais les traces n'étaient pas toujours continues, elles montraient souvent des in-

terruptions où le verre était plus ou moins attaqué.

L'apparence des traces électriques sur le mica est tout-à-fait différente. Sur les deux faces de la lame une bande de largeur égale part du lieu de l'application de l'électricité, et continue jusqu'à l'endroit perforé. Cette bande vue par la lumière transmise est d'un gris clair; la lumière réfléchie obliquement la change dans un ruban coloré. A la vue simple, ou mieux encore sous la loupe, on distingue deux franges très foncées qui circonscrivent le ruban, suivies de deux franges lumineuses. La bande centrale entre les franges lumineuses n'est pas toujours également formée, elle montre des zônes de couleur bleue, jaune et rouge. Dans les exemplaires les plus complets je distinguai une bande d'un rouge foncé adjacente à la frange lumineuse et suivie d'une frange lumineuse verte. L'intérieur du ruban est toujours obscur. Nous concluons de ce phénomène, qui rappelle les anneaux colorés de Priestley, que l'électricité dans son passage par la masse du mica, la décompose d'une manière constante et régulière, en la changeant en décroissant depuis le milieu du ruban coloré jusqu'aux bords. Dans le verre l'électricité ne semble percer la surface que par intervalles et y séparer l'alcali; ce qui résulte de ce que les traces sont beaucoup plus visibles quelque temps après l'expérience que d'abord. Les lames de mica examinées après l'expérience à l'électromètre, isolaient l'électricité parfaitement; néanmoins l'haleine y produisit, comme sur le verre, de nombreuses ramifications qui indiquaient les endroits où l'électricité avait touché la surface. Je reçus de cette sorte, à plusieurs reprises, une figure très régulière autour de l'endroit perforé, des ra-

mifications partant de la circonférence d'un cercle. Il est remarquable que les deux surfaces de la lame ne montrèrent aucune différence essentielle ni quant aux franges colorées, ni quant aux figures que je viens de décrire.

Le carreau de verre mentionné fut placé entre les pointes du circuit, une goutte d'huile d'olive étant appliquée à l'une de ses faces. L'accumulation électrique, précédemment employée ($\frac{q}{s} = \frac{15}{4}$) perça le carreau toujours au point de contact même, peu importe si la face mouillée regardait l'armature extérieure ou intérieure. Le verre était pulvérisé à l'endroit perforé, le trou était entouré de fentes, mais les traces dépolies ne parurent point. Avec une accumulation moindre la décharge ne s'opéra pas. Une lame de mica mouillée avec de l'huile et placée entre les pointes, fut toujours percée au point d'application même par une accumulation électrique qui avait causé auparavant les franges colorées. Il s'y trouva un trou irrégulier aux bords brûlés entourés d'un petit renflement du mica. Cependant, en diminuant avec précaution l'accumulation de l'électricité dans la batterie, j'opérai plusieurs fois la décharge, et dans ce cas les franges colorées se montrèrent dans une étendue considérable. Toutes les pièces interposées étant soigneusement essuyées et chauffées avant l'expérience, on n'admettrait pas volontiers une cause étrangère de conductibilité sur le mica; il paraît conséquemment qu'une quantité d'électricité trop faible pour percer le mica perpendiculairement au plan du clivage, puisse encore passer par la masse du mica dans ce plan même. De là suivrait

que le mica oppose à l'électricité un obstacle beaucoup moindre dans le sens des lames que dans le plan qui y est perpendiculaire. La dureté différente du mica dans ces deux directions rend cette supposition probable.

En général, les traces électriques sur le mica sont très différentes de celles sur le verre. Il y a cependant des sortes de verre qui se rapprochent à cet égard du mica; ce sont, comme on voit bien, les sortes dont les surfaces, par hasard ou à dessein, ont été rendues conductrices de l'électricité. Je possédais des lames de verre blanc de 0''',41 d'épaisseur qui conduisaient, à une température moindre de 40° R, l'électricité presque aussi bien que le métal. Ils ne commencèrent d'isoler l'électricité qu'au delà de cette température. Sur ces lames la décharge électrique produit les franges colorées. Une accumulation trop faible passe au dessous de la lame en sifflant; à l'accumulation $\frac{q}{s} = \frac{15}{4}$ la décharge instantanée eut lieu sur la surface de la lame sans la percer, et elle y forma les franges dans une longueur de plus d'un pouce jusqu'au bord. Ces franges sont plus larges et montrent un autre arrangement des couleurs que celles sur le mica; sous la loupe elles paraissent moins belles et moins distinctes. De l'acide nitrique chaud appliqué à la surface du verre ne dérangeait pas les franges.

De l'Action du Chlore sur la Liqueur des Hollandais et sur le Chlorure d'Aldéhydène ;

PAR M. V. REGNAULT,
Ingénieur des Mines.

Dans un précédent mémoire sur l'action que le chlore, le brôme et l'iode exercent sur l'hydrogène bicarboné (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LIX, p. 358), j'avais annoncé qu'en exposant au soleil dans une ampoule fermée un mélange de brôme et de brômure d'aldéhydène, celui-ci se changeait en un liquide présentant beaucoup de ressemblance par ses caractères physiques avec l'hydrobrômate de brômure d'aldéhydène. Une analyse faite sur une petite quantité de matière, et que je ne pouvais pas considérer comme pure, me donna des nombres s'éloignant beaucoup de la composition de cette dernière substance. Je me proposais de revenir sur cet objet et d'étudier avec soin l'action que le chlore exerce sur cette classe de composés et sur la liqueur des Hollandais. Depuis cette époque, M. Auguste Laurent fit remarquer, dans une note insérée dans les *Annales de Physique et de Chimie*, t. LX, p. 326, que l'analyse que j'avais donnée du produit résultant de l'action du brôme sur le brômure d'aldéhydène, s'accordait avec la composition d'une substance qui correspondrait, dans la série de l'hydrogène bicarboné, à un des produits qu'il avait obtenus avec la naphtaline. Comme je ne pouvais avoir aucune confiance dans les résultats de mon analyse,

la remarque de M. Laurent ne décida pas pour moi la question, d'autant plus que la série des produits chlorurés de la naphtaline ne me paraissait pas suffisamment établie par les analyses qui en ont été données. Je résolus donc de reprendre mon travail et d'étudier l'action du chlore sur l'hydrogène bicarboné et sur les divers produits dérivés, sans me laisser préoccuper par aucune idée théorique. Ce mémoire renferme les résultats auxquels je suis parvenu.

Action du chlore sur le chlorure d'aldéhydène.

Quand on fait arriver ensemble dans un flacon sec du chlore et du gaz chlorure d'aldéhydène, il n'y a pas d'action sensible à la lumière diffuse. Sous l'influence directe des rayons solaires, il s'établit une réaction; mais comme il est difficile de régler à volonté les proportions des gaz mélangés, les produits sont variables et toujours fort peu abondans. On réussit, au contraire, très bien en employant à la place de chlore gazeux du perchlorure d'antimoine.

Le chlorure d'aldéhydène était préparé au moyen d'un mélange de liqueur des Hollandais et d'une dissolution alcoolique de potasse que l'on chauffait légèrement au bain-marie. Le gaz traversait un petit appareil à boules renfermant de l'eau pour condenser les vapeurs alcooliques, puis un tube de chlorure de calcium. Ainsi purifié, il se rendait dans un appareil à boules renfermant du perchlorure d'antimoine. L'absorption du gaz est complète et l'on est obligé au commencement de l'opération de refroidir l'appareil. A la fin on laisse, au

contraire, la température s'élever, sans quoi le chlorure d'antimoine deviendrait trop visqueux et finirait même par se prendre en masse. Quand le perchlorure d'antimoine est à peu près saturé, il a plus que doublé de volume, et il est devenu d'un brun foncé. Soumis à la distillation, il donne une liqueur éthérée présentant une odeur semblable à celle de la liqueur des Hollandais. Cette liqueur a été lavée avec de l'eau mêlée d'un peu d'acide hydrochlorique pour enlever une petite quantité d'antimoine qui avait passé à la distillation, puis rectifiée deux fois de suite sur de la chaux vive. La liqueur a commencé à bouillir vers 90°; mais ce point d'ébullition a monté rapidement jusqu'à 115°, où il est resté sensiblement stationnaire. Les premières parties ont été rejetées parce qu'elles renfermaient de la liqueur des Hollandais, qui, dans la préparation du chlorure d'aldéhydène, avait échappé à l'action de la potasse.

La nouvelle liqueur est complétement semblable pour son aspect et son odeur à la liqueur des Hollandais, mais elle est moins volatile, puisqu'elle bout à 115°. Sa densité est aussi plus grande; elle a été trouvée égale à 1,422 à la température de 17°. Voici les résultats qu'elle m'a donnés à l'analyse :

I. 0,978 ont donné 0,201 d'eau et 0,648 d'acide carbonique.

II. 0,982 ont donné 0,205 d'eau et 0,640 d'acide carbonique.

0,760 ont donné 2,442 chlorure d'argent.

On déduit de là :

	I.	II
Hydrogène......	2,29	2,32
Carbone........	18,32	18,02
Chlore.........	79,28	79,28
	99,89	99,62

qui correspondent à la formule suivante :

6 at. hydrogène....	37,44	2,24
4 carbone......	305,75	18,29
6 chlore.......	1327,95	79,47
	1671,14	100,00

Voici les résultats que j'ai obtenus dans deux expériences pour la densité de sa vapeur :

Excès du poids de la vapeur sur le poids d'un pareil volume d'air.................	0,751	0,809
Température de l'air............	16°,5	18°
Baromètre.....................	$0^m,758$	$0^m,758$
Volume du ballon..............	290^{cc}	324^{cc}
Air restant....................	0	0
Température de la vapeur........	168°	175°
D'où poids du litre de vapeur.....	$6^{gr},134$	$6^{gr},069$
Densité (1)...................	4,722	4,672

Par le calcul on trouve :

(1) On a admis le nouveau coefficient de dilatation des gaz = 0,00365 donné par M. Rudberg.

6 vol. hydrogène	0,41280
4 carbone	3,37116
6 chlore..........	14,64198
	18,42594

$$\text{Densité calculée} = \frac{18,42594}{4} = 4,607$$

Action de la potasse caustique dissoute dans l'alcool sur la liqueur $C^4 H^6 Cl^6$.

Le liquide $C^4 H^6 Cl^6$ versé dans une dissolution alcoolique de potasse, produit aussitôt un abondant précipité de chlorure de potassium avec dégagement de chaleur. Le mélange a été distillé au bain-marie, et l'on a recueilli les vapeurs dans un récipient refroidi avec de la glace. Tout s'est condensé. On a lavé plusieurs fois avec de l'eau très froide pour enlever l'alcool, et il est resté un liquide très volatil qui a été distillé sur du chlorure de calcium pour lui enlever complétement l'humidité. Quant au résidu de la distillation de la liqueur $C^4 H^6 Cl^6$ avec la dissolution alcoolique de potasse, il a été examiné avec soin, et l'on a reconnu qu'il se composait uniquement de chlorure de potassium et de potasse caustique en excès.

Le nouveau liquide ainsi produit est très volatil; il bout entre 35 et 40°; son odeur est alliacée, tout-à-fait analogue à celle du chlorure d'aldéhydène. Sa densité a été trouvée égale à 1,250 à 15°. Son analyse a donné les résultats suivans :

I. 0,669 ont donné 0,144 d'eau et 0,601 d'acide carbonique.

II. 0,820 ont donné 0,162 d'eau et 0,738 d'acide carbonique.

0,430 ont donné 1,271 de chlorure d'argent.

On déduit de là :

	I.	II.
Hydrogène	2,38	2,19
Carbone	24,84	24,89
Chlore	72,92	72,92
	100,14	100,00

qui correspond à la composition théorique suivante :

4 at.	hydrogène......	24,96	2,05
4	carbone........	305,75	25,14
4	chlore.........	885,30	72,81
		1216,01	100,00

J'ai obtenu les résultats suivans pour la densité de la vapeur de cette substance déterminée par le procédé de M. Gay-Lussac :

Poids du liquide...............	0,709
Volume de la vapeur............	231^cc
Température....................	89°
Hauteur du mercure soulevé.....	0^m,040
Baromètre......................	0^m,757

On déduit de là :

Poids du litre de vapeur.....	4^gr,313
Densité de la vapeur........	3 ,321

Par le calcul on a :

4 vol.	hydrogène.....	0,27520
4	carbone........	3,37116
4	chlore.........	9,76132
		13,40768

$$\text{Densité calculée} = \frac{13,40768}{4} = 3,352$$

qui s'approche beaucoup de celle donnée par l'expérience.

La potasse caustique dissoute dans l'alcool exerce donc sur le liquide $C^4 H^6 Cl^6$ une action analogue à celle qu'elle exerce sur la liqueur des Hollandais, et le décompose en acide hydrochlorique et en une nouvelle substance chlorurée $C^4 H^4 Cl^4$. La formule rationnelle de ce liquide est donc $C^4 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$.

Le liquide $C^4 H^4 Cl^4$ est très peu stable; abandonné à lui-même dans un tube fermé à la lampe, il devient bientôt trouble et laisse déposer une matière blanche non cristalline, qui est une simple modification isomérique.

En effet, 0,254 de cette matière ont donné 0,053 d'eau et 0,232 d'acide carbonique; d'où :

Hydrogène....	2,32
Carbone......	25,06

Je n'ai pas eu assez de cette substance solide pour l'examiner plus en détail.

Action du chlore en excès sur le liquide $C^4 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$.

Une portion de la liqueur $C^4 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$ a été mise dans un grand flacon rempli de chlore gazeux sec et abandonnée à la lumière diffuse. Au bout de vingt-

quatre heures, toute la matière liquide avait disparu et se trouvait remplacée par une matière cristalline qui recouvrait les parois du flacon. Cette matière présentait une ressemblance complète avec le chlorure de carbone solide de Faraday. Pour qu'il ne restât aucun doute sur l'identité de ces deux substances, j'ai fait une détermination du chlore sur la matière d'abord bien lavée à l'eau, puis cristallisée dans l'alcool.

0,452 ont donné 1,634 de chlorure d'argent : d'où chlore 89,20.

Le chlorure de carbone solide renferme, chlore 89,68.

Ainsi, la substance $C^4 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$, de même que la liqueur des Hollandais, se transforme dans un excès de chlore en chlorure de carbone $C^4 Cl^{12}$, en donnant lieu à un abondant dégagement d'acide hydrochlorique.

Action du chlore en excès sur le liquide $C^4 H^4 Cl^4$.

Une petite quantité de ce liquide a été mise dans un grand flacon rempli de chlore gazeux. Au bout de douze heures, les parois du flacon se sont recouvertes de cristaux de chlorure de carbone. Le flacon ayant ensuite été exposé au soleil, le liquide a entièrement disparu et a été remplacé par le chlorure solide. Pour que l'expérience réussisse bien, il faut verser le liquide dans le flacon de chlore, dans un endroit obscur et un peu frais ; sans cette précaution, la vapeur du corps $C^4 H^4 Cl^4$ prend feu dans le chlore et les produits sont charbonnés.

Il est indispensable aussi d'opérer avec une substance fraîchement préparée ; sans quoi celle-ci aurait déjà subi un commencement d'altération.

La production du chlorure de carbone $C^4\ Cl^{12}$ par l'action du chlore en excès sur la liqueur $C^4\ H^4\ Cl^4$ est intéressante ; elle nous fait voir comment il convient de considérer la composition de ce corps. En effet, $C^4\ H^4\ Cl^4$ perd H^4, qui sont remplacés par Cl^4. Le chlorure $C^4\ Cl^8$ se combine ensuite à quatre atomes de chlore et forme le produit $C^4\ Cl^8\ Cl^4$. Cette réaction nous montre aussi que la transformation de la liqueur des Hollandais en chlorure de carbone ne se fait pas par substitution simple du chlore à la place de l'hydrogène ; qu'une partie seulement de l'hydrogène, celle qui fait partie du chlorure d'aldéhydène, est remplacée par du chlore, et que le produit formé $C^4\ Cl^8$ se combine ensuite avec quatre atomes de chlore pour former le chlorure $C^4\ Cl^8\ Cl^4$.

Action du chlore sur la liqueur des Hollandais.

400 grammes de liqueur des Hollandais ont été mis dans une éprouvette à pied, recouverts d'une couche d'eau, puis soumis à un courant de chlore. Dans un endroit obscur, la liqueur dissout une grande quantité de chlore sans réaction apparente; elle se colore fortement en jaune ; si ensuite on la transporte dans un endroit plus éclairé, il ne tarde pas à s'établir une réaction extrêmement vive, et il y a élévation de température et dégagement d'une quantité considérable d'acide hydrochlorique qui vient se dissoudre dans l'eau surnageante, et au bout de peu de temps, la liqueur se trouve complétement décolorée. Le réaction est encore plus tumultueuse quand on porte l'éprouvette aû soleil.

On a fait passer le courant de chlore pendant deux

jours. Au bout de ce temps, l'eau surnageante a été décantée et le liquide distillé dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre. La distillation a commencé vers 100°; mais la température a monté rapidement jusqu'à 115°. On a mis à part la liqueur qui avait distillé entre ces deux températures et qui renfermait beaucoup de liqueur des Hollandais non altérée. Les trois quarts du liquide ont ensuite distillé entre 115 et 117°. C'est à la fin seulement de la distillation, quand il ne restait plus que très peu de liquide dans la cornue, que la température a monté jusqu'à 122°. Ces dernières parties ont été également séparées.

La partie intermédiaire qui avait passé entre 115 et 117°, et qui formait au moins les trois quarts de la quantité totale, a été rectifiée de nouveau, et le produit de la distillation fractionné en trois portions; le premier et le dernier quart ont été séparés; le produit intermédiaire considéré comme la substance pure. Ce composé présente une analogie parfaite avec le liquide $C^4 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$; il bout comme lui à 115°. L'analyse met d'ailleurs l'identité hors de doute :

0,980 ont donné 0,205 d'eau et 0,644 d'acide carbonique. D'où :

Hydrogène......	2,32
Carbone........	18,27

Quoique la constance du point d'ébullition de ce liquide ne permette pas de le regarder autrement que comme un composé bien défini, j'ai cherché à prévenir toute objection en prenant la densité de sa vapeur : 1° par la méthode de M. Gay-Lussac, dans laquelle la densité de la vapeur correspond bien au liquide introduit; 2° par

la méthode de M. Dumas, en introduisant dans le ballon jusqu'à 20 grammes de liquide. Dans le cas où le liquide n'est pas homogène, la partie la moins volatile doit se concentrer dans le ballon et donner une densité différente de celle trouvée par la première méthode.

Voici les résultats de ces deux expériences :

I.	Poids du liquide..........	0,462
	Baromètre................	$0^m,766$
	Mercure soulevé	$0^m,029$
	Volume de la vapeur......	132 cent. cubes.
	Température	165°
	Poids du litre...........	5,782
	Densité de la vapeur.......	4,452

II. Excès du poids de la vapeur sur le poids d'un pareil volume d'air..................	0,804
Température de l'air..............	21°
Baromètre	$0^m,766$
Capacité du ballon................	300^{cc}
Température de la vapeur..........	168°
Poids du litre de vapeur	6,203
Densité de la vapeur	4,775

La densité calculée est 4,60.

Ainsi, le premier produit de l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais est précisément la substance $C^4 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$ que l'on obtient par l'action du perchlorure d'antimoine sur le chlorure d'aldéhydène. L'acide hydrochlorique de l'hydrochlorate de chlorure d'aldéhydène est d'abord éliminé, et le chlore agit sur le chlorure d'aldéhydène en lui enlevant deux atomes d'hy-

drogène à l'état d'acide hydrochlorique et les remplaçant par deux atomes de chlore. L'acide hydrochlorique formé n'est pas éliminé, mais il reste dans la combinaison, et on peut l'enlever par la potasse dissoute dans l'alcool.

Action du chlore sur le liquide $C^4 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$.

Les différentes portions de liquide provenant de l'expérience précédente ont été réunies, puis soumises de nouveau à l'action du chlore pendant une journée entière. On a ensuite distillé la liqueur dans une cornue munie d'un thermomètre. On a recueilli à part la première moitié du liquide qui a distillé entre 112° et 135°, et on l'a soumise de nouveau à l'action du chlore. On l'a ensuite réunie à la seconde moitié de la première opération et distillée de nouveau. La liqueur a commencé à bouillir à 120°, mais la température s'est élevée rapidement à 135°, et elle est restée à peu près constante pendant le reste de la distillation; vers la fin seulement, la température est montée jusqu'à 140°.

Le premier et le dernier quart ont été séparés et le produit intermédiaire considéré comme la substance pure.

Cette substance a une odeur analogue à celle de la liqueur des Hollandais, seulement plus aromatique. Sa densité est de 1,576 à la température de 19°. Elle bout vers 135°.

L'analyse a donné :

I. 1,059 ont donné 0,118 d'eau et 0,553 d'acide carbonique.

II. 1,109 ont donné 0,122 d'eau et 0,578 d'acide carbonique.

0,608 ont donné 2,078 de chlorure d'argent.

On déduit de là :

	I.	II.
Hydrogène	1,24	1,22
Carbone	14,44	14,41
Chlore..........	84,32	84,32
	100,00	99,95

Ces nombres correspondent à la formule :

4	at. hydrogène......	24,96	1,18
4	carbone........	305,76	14,55
8	chlore..........	1770,60	84,27
		2101,32	100,00

C'est évidemment la substance qui a déjà été obtenue par M. Laurent, et qu'il a décrite dans son mémoire intitulé : *Essai sur l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais* (*Annales de Chimie*, t. LXIII).

J'ai pris la densité de la vapeur de cette substance par les deux méthodes usitées. Voici les données de ces deux déterminations :

I.	Poids du liquide	0,561
	Volume de la vapeur......	133 c. c.
	Température	170°
	Baromètre	$0^{m},752$
	Mercure soulevé	$0^{m},055$
	Poids du litre	$7^{gr},454$
	Densité de la vapeur......	5 ,738

II.	Excès du poids de la vapeur....	0,960
	Température de l'air..........	19°
	Baromètre....................	0,750
	Capacité du ballon...........	296,3
	Air restant avec la vapeur......	0
	Température de la vapeur.....	187°
	D'où poids du litre...........	7,529
	Densité.....................	5,796

D'après le calcul on a :

4 vol.	hydrogène.....	0,27520
4	carbone.......	3,37116
8	chlore.........	19,52264

$$\text{Densité} = \frac{23,16900}{4} = 5,792$$

Le chlore agissant sur le liquide $C^4\ H^4\ Cl^4 + H^2\ Cl^2$ a donc encore enlevé deux atomes d'hydrogène qu'il a remplacés par deux atomes de chlore. L'analogie porte à regarder le nouveau composé produit comme $C^4\ H^4\ Cl^6 + H^2\ Cl^2$; mais pour que l'on puisse adopter cette formule, il faut que la potasse enlève $H^2\ Cl^2$ et mette à nu le chlorure $C^4\ H^2\ Cl^6$.

Action de la potasse dissoute dans l'alcool sur le liquide $C^4\ H^4\ Cl^8$.

La dissolution alcoolique de potasse décompose le liquide $C^4\ H^4\ Cl^8$ avec une grande élévation de température, et donne lieu à un abondant dépôt de chlorure de potassium. En soumettant ensuite le mélange à la distil-

lation et étendant d'eau le produit distillé, on obtient un liquide plus dense que l'eau, que l'on purifie par plusieurs lavages et une distillation sur la chaux vive. Ce liquide est très peu stable. Quand on le distille, il dégage de l'acide hydrochlorique; il se décompose même lentement, quand on l'abandonne à lui-même dans un flacon fermé. Le bouchon ne tarde pas à être lancé en l'air par le gaz acide hydrochlorique qui se produit en abondance. Je n'ai jamais trouvé une composition constante à ce produit dans plusieurs préparations que j'en ai faites, et la grande difficulté que l'on rencontre dans la préparation de ces matières m'a empêché d'éclaircir cette réaction. Ainsi, bien que l'analogie nous porte à considérer ce composé $C^4 H^4 Cl^8$ comme exprimé par $C^4 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2$, les expériences que j'ai faites ne peuvent pas être considérées comme mettant ce point hors de doute.

Action du chlore sur le liquide $C^4 H^4 Cl^8$.

Ce composé, par l'action prolongée du chlore, se change en perchlorure de carbone; mais pour hâter l'action, il est convenable de faire l'opération au soleil. J'ai cherché si la substance $C^4 H^4 Cl^8$, avant de se transformer en chlorure de carbone $C^4 Cl^{12}$, ne passait pas par un état intermédiaire. Mais il m'a été impossible d'isoler un de ces produits.

Quoiqu'il ne puisse guère rester d'incertitude sur la composition du perchlorure de carbone de Faraday, après les recherches de ce célèbre chimiste, j'ai cru néanmoins qu'il était convenable d'en faire une analyse et de déterminer la densité de sa vapeur, qui n'avait pas encore été prise jusqu'ici.

La formule du perchlorure de carbone est la suivante :

4	at. carbone.........	305,72	10,32
12	chlore..........	2655,88	89,68
		2961,60	100,00

1,439 ont donné 0,002 d'eau et 0,528 d'acide carbonique. Ce qui donne carbone 10,15.

La densité de sa vapeur, en admettant que l'atome corresponde à quatre volumes, est d'après le calcul :

4	vol. carbone......	3,37116
12	chlore.......	29,28396
		32,65512

$$\text{Densité} = \frac{32,65512}{4} = 8,164$$

La densité déterminée par l'expérience diffère très peu de ce nombre d'après les résultats suivans :

Excès du poids de la vapeur sur le poids d'un pareil volume d'air...............	1,073
Température.................	17°
Baromètre...................	0^{m},753
Température de la vapeur.....	307°
Volume du ballon............	292 c. c.
Air restant avec la vapeur.....	3^{cc},3

On déduit de là :

Poids du litre de vapeur.	10^{gr},596
Densité................	8 ,157

En résumant ce qui précède, on voit que le chlore en agissant sur l'hydrogène bicarboné et sur les divers pro-

duits qui en résultent, enlève toujours deux atomes d'hydrogène qu'il remplace par deux atomes de chlore. L'hydrogène enlevé forme de l'acide hydrochlorique qui reste dans la combinaison, mais que l'on distingue aisément par la facilité avec laquelle il est enlevé par la dissolution alcoolique de potasse. On obtient ainsi les deux séries de composés :

$C^4 H^8$	qui, par la potasse, donnent	$C^4 H^8$
$C^4 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2$	»	$C^4 H^6 Cl^2$
$C^4 H^4 Cl^2 + H^2 Cl^2$	»	$C^4 H^4 Cl^4$
$C^4 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2$	»	$C^4 H^4 Cl^6$ (?)
$C^4 Cl^{12}$		

dont tous les termes représentent quatre volumes de vapeur; de sorte que le groupement moléculaire de l'hydrogène bicarboné reste conservé dans tous ces produits dérivés. Les hydrochlorates sont composés de 1 vol. chlorure et de 1 vol. d'acide hydrochlorique condensés en un seul.

Les substances de ces deux séries se transforment toutes dans un excès de chlore, en chlorure de carbone solide $C^4 Cl^{12}$, qui, à cause de cela, doit être représenté par $C^4 Cl^8 Cl^4$; $C^4 Cl^8$ provenant de la substitution du chlore à la place de l'hydrogène dans l'hydrogène bicarboné $C^4 H^8$, et Cl^4 provenant de la combinaison directe du chlore avec le composé $C^4 Cl^8$.

Cette série de composés est analogue à celle que M. Laurent a obtenue avec la naphtaline.

Je reviendrai ici sur ce qui se passe dans la réaction que le chlore exerce sur l'hydrogène bicarboné. On sait que dans cette réaction il se dégage toujours beaucoup

d'acide hydrochlorique. Ce dégagement d'acide, dont on ne pouvait assigner la cause, avait porté plusieurs chimistes à douter de la composition admise pour la liqueur des Hollandais. M. Laurent a cherché à l'expliquer en disant qu'en même temps qu'il se forme de la liqueur des Hollandais il se produit, par l'action subséquente du chlore sur cette dernière substance, un produit plus chloruré avec dégagement d'acide hydrochlorique. C'est, en effet, ce qui a lieu quand le chlore est en excès. Mais quand c'est, au contraire, l'hydrogène bicarboné qui domine, on n'obtient absolument que de la liqueur des Hollandais, comme je m'en suis assuré avec le plus grand soin; et néanmoins l'on observe constamment un dégagement très notable d'acide hydrochlorique. La production de cet acide s'explique facilement; elle tient à ce que, dans la préparation du gaz oléfiant au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique, il se forme toujours, outre les acides sulfureux et carbonique qui sont absorbés par la dissolution de potasse, une certaine quantité d'oxide de carbone, lequel avec le chlore forme le gaz chlorocarbonique. Lorsque les gaz ne sont que peu humides, on s'aperçoit de la présence du gaz phosgène par l'odeur suffocante qui le caractérise. Quand les gaz sont, au contraire, très humides, et que les parois des flacons sont mouillées, ce gaz se change en acide carbonique et en acide hydrochlorique.

Lorsque le dégagement des gaz est très rapide, il y a une autre cause de production d'acide hydrochlorique, et qui tient à ce que l'acide sulfureux n'est plus complétement absorbé par la dissolution de potasse. Cet acide en présence du chlore et de l'eau, produit, comme

l'on sait, de l'acide sulfurique et de l'acide hydrochlorique.

Quand on prolonge pendant long-temps l'opération, et que la dissolution de potasse saturée d'acide ne peut plus retenir l'acide sulfureux; enfin, quand le ballon dans lequel se produit la combinaison ne renferme pas d'eau, on voit que la production de liqueur, bien loin de diminuer par la moindre proportion de gaz oléfiant qui arrive, va, au contraire, en augmentant; mais le produit a alors une odeur excessivement vive et sulfureuse. Traité par l'eau, il s'échauffe beaucoup, et si la quantité d'eau ajoutée n'est pas considérable, la température va jusqu'à l'ébullition de la liqueur des Hollandais; et pour ne pas perdre la plus grande partie de celle-ci, on est obligé de la couvrir d'une grande quantité d'eau froide. C'est que, dans cette circonstance, il s'est produit en même temps que la liqueur des Hollandais une combinaison très remarquable du chlore avec l'acide sulfureux, qui se détruit au contact de l'eau en produisant beaucoup de chaleur. Je reviendrai dans un autre mémoire sur ce composé, et j'indiquerai la manière dont il faut régler l'opération pour en obtenir la plus grande quantité possible.

Quant à la substance que M. Félix d'Arcet a annoncé se produire en quantité fort notable avec la liqueur des Hollandais, et qu'il a désignée sous le nom de *chlor-éthéral*, cette substance est tout-à-fait étrangère à la réaction du chlore sur le gaz oléfiant; elle provient de l'action du chlore sur la vapeur d'éther, dont le gaz oléfiant arrive fortement chargé quand on n'a pas soin de lui faire traverser de l'acide sulfurique concentré.

Sur l'Acide chlorosulfurique et la Sulfamide ;

PAR VICTOR REGNAULT,
Ingénieur des Mines.

On obtient ce composé en quantité considérable quand on fait arriver ensemble dans un ballon du chlore sec et du gaz oléfiant auquel on a fait traverser deux flacons remplis d'acide sulfurique concentré. Le gaz oléfiant doit être préparé au moyen d'un mélange de 1 partie d'alcool aussi concentré que possible, et de 6 parties d'acide sulfurique à 66°. Le gaz arrive ainsi très sec et mélangé d'une forte proportion d'acide sulfureux. La réaction des gaz se produit avec une grande élévation de température, et il se condense un liquide extrêmement mobile, d'une odeur vive et suffocante. Ce liquide est un mélange de liqueur des Hollandais et de la nouvelle substance à laquelle je donne le nom d'*acide chlorosulfurique*. Les proportions des deux liqueurs sont variables suivant les diverses périodes de l'opération : c'est vers la fin que la liqueur chlorosulfurique se produit en plus grande abondance.

Cette liqueur versée dans l'eau tombe d'abord au fond sous la forme de gouttes huileuses ; mais bientôt elle se dissout avec élévation de température, et la liqueur des Hollandais non altérée se sépare. En se dissolvant dans l'eau, la liqueur chlorosulfurique décompose 1 atome d'eau et se change en acide hydrochlorique et acide sulfurique. La décomposition est beaucoup plus rapide dans une dissolution de potasse. Cette réaction montre

suffisamment que la liqueur chlorosulfurique a été formée par la combinaison de 1 atome d'acide sulfureux avec 2 atomes de chlore.

J'ai cherché à produire directement la combinaison de ces deux gaz, mais aucun des essais que j'ai tentés dans ce but n'a réussi.

J'ai fait arriver les deux gaz dans le même appareil où la combinaison s'effectuait en présence du gaz oléfiant; mais je n'ai pas obtenu une trace du produit. J'ai alors amené les deux gaz dans un tube de verre rempli de fragmens de verre qui a été échauffé successivement jusqu'au rouge; mais il n'y a pas eu d'action sensible. Je n'ai pas été plus heureux en remplaçant les fragmens de verre par de l'éponge de platine.

Un mélange de chlore et d'acide sulfureux a été exposé pendant plusieurs jours au soleil dans un flacon fermé, sans que l'on pût remarquer le moindre changement.

La combinaison du chlore avec l'acide sulfureux est donc déterminée ici par le fait seul de la réaction du chlore sur le gaz oléfiant et par la production de la liqueur des Hollandais. On peut même dire que la production de cette dernière liqueur est déterminée par la combinaison du chlore avec l'acide sulfureux. Car j'ai remarqué que la réaction du chlore sur l'hydrogène bicarboné n'avait pas lieu quand les deux gaz étaient parfaitement secs, au moins à la lumière diffuse. Ainsi, quand les gaz sont secs, le chlore n'a pas d'action sur l'acide sulfureux; il n'a pas non plus d'action sur l'hydrogène bicarboné : mais si on le met en présence avec les deux gaz à la fois, il y a réaction instantanée et production de liqueur des Hollandais et d'acide chlorosulfurique.

Il m'a été impossible de séparer complétement la liqueur chlorosulfurique de la liqueur des Hollandais avec laquelle elle est mélangée. Ces deux liquides bouillent à peu près à la même température. La liqueur chlorosulfurique est un peu plus volatile, elle bout vers 75°.

Le mélange des deux liqueurs, tel qu'il sort du ballon dans lequel il s'est produit, renferme du chlore ou de l'acide sulfureux dissous; on le purifie par distillation en rejetant les premières parties.

L'analyse de la liqueur a été faite facilement de la manière suivante : un poids connu de liquide contenu dans une ampoule fermée était placé dans un flacon à l'émeri renfermant une certaine quantité d'une dissolution de potasse caustique. On fermait le flacon et on l'agitait vivement pour faire briser l'ampoule. La liqueur chlorosulfurique se décomposait instantanément au contact de la liqueur alcaline; tandis que la liqueur des Hollandais ne subissait aucune altération; il suffisait ensuite de doser les acides sulfurique et hydrochlorique dissous dans la liqueur.

1,308 décomposés par la potasse ont donné 1,720 chlorure d'argent, d'où chlore 32,44.

1,478 ont donné 1,603 sulfate de baryte, d'où acide sulfureux 29,84.

On a donc pour la composition de la liqueur chlorosulfurique :

Chlore...............	32,44	52,1
Acide sulfureux........	29,84	47,9
	62,28	100,0

La formule $So^2\ Cl^2$ donne :

2 at.	chlore	442,6	52,5
1	acide sulfureux	401,2	47,5
		843,8	100,0

Le mélange des deux liqueurs renferme donc :

62,28 liqueur chlorosulfurique,
37,72 liqueur des Hollandais.

100,00

0,996 ont donné 0,135 d'eau et 0,326 d'acide carbonique ; d'où :

Hydrogène	1,51
Carbone	9,05

Les 37,72 de liqueur des Hollandais auraient dû donner :

Hydrogène	1,51
Carbone	9,29

Une liqueur provenant d'une autre opération m'a donné les résultats suivans :

1,646 ont donné 1,395 sulfate de baryte.
0,993 ont donné 1,030 chlorure d'argent.
D'où :

Chlore	25,59	52,32
Acide sulfureux	23,32	47,68
	48,91	100,00

Une troisième liqueur, plus riche en liqueur chlorosulfurique, m'a donné :

0,891 ont donné 1,095 sulfate de baryte.
0,835 ont donné 1,256 chlorure d'argent.

D'où :

Chlore...............	37,11	52,32
Acide sulfureux......	33,82	47,68
	70,93	100,00
reste liqueur des Hollandais	29,07	

1,173 ont donné 0,131 d'eau et 0,303 d'acide carbonique. D'où :

Hydrogène.......	1,24
Carbone.........	7,14

Les 29,07 de liqueur des Hollandais renferment :

Hydrogène.......	1,17
Carbone.........	7,17

Cette dernière liqueur, dont la composition se trouvait bien établie par les analyses précédentes, a été employée pour déterminer la densité de la vapeur du composé chlorosulfurique. Cette détermination s'est faite sans difficulté par le procédé de M. Gay-Lussac, en ayant soin seulement d'employer du mercure bien sec. La densité de la vapeur de la liqueur des Hollandais étant bien connue, il était facile de déduire des résultats de l'expérience la densité de la vapeur de la liqueur chlorosulfurique.

Poids du liquide, 0,823 = $\begin{cases} C^4\ H^8\ Cl^4 & 0,239 \\ S\ O^2\ Cl^2 & 0,584 \end{cases}$

Baromètre.............	0m,760
Mercure soulevé.......	0m,048
Volume du gaz.........	215 cent. cubes.
Température...........	96°,5

On déduit de là :

Poids du litre de vapeur...	6,109
Densité de la vapeur......	4,703

Cette densité s'accorde avec la suivante déterminée par le calcul :

1 vol. acide sulfureux.....	2,21162
1 chlore	2,44033
Densité.....	4,65195

Ainsi la liqueur chlorosulfurique résulte de la combinaison de 1 volume d'acide sulfureux et de 1 volume de chlore, les deux volumes condensés en un seul. Elle correspond par sa composition et son mode de condensation à l'acide sulfurique : c'est l'acide sulfurique dans lequel 1 équivalent d'oxigène est remplacé par 1 équivalent de chlore. En effet, on a pour l'acide sulfurique :

1 vol. acide sulfureux...	2,21162
½ oxigène	0,55130
Densité de l'acide sulfurique	2,76292

L'acide chlorosulfurique est l'analogue du gaz chlorocarbonique ; il est par rapport aux acides sulfureux et sulfurique ce que ce dernier gaz est par rapport à l'oxide de carbone et l'acide carbonique.

Voici maintenant les principales propriétés de l'acide chlorosulfurique.

Il se décompose rapidement au contact de l'eau, et produit de l'acide sulfurique et de l'acide hydrochlori-

que. La décomposition est beaucoup plus vive au contact de l'alcool ; chaque goutte qui tombe dans l'alcool produit le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau ; il se dégage une quantité considérable d'un gaz d'une odeur très piquante , probablement de l'éther hydrochlorique , et la liqueur renferme beaucoup d'acide sulfovinique.

L'éther le décompose également , mais beaucoup plus lentement.

Il s'échauffe avec l'esprit de bois, et le mélange renferme beaucoup d'acide sulfométhylique et d'acide hydrochlorique.

L'éther du méthylène paraît sans action sur la liqueur chlorosulfurique ; au moins ce gaz traverse la liqueur sans produire d'élévation sensible de température et sans s'y dissoudre en quantité fort notable.

La baryte et la chaux anhydre sont sans action sur la liqueur chlorosulfurique qui peut être distillée sur ces substances bien sèches , sans éprouver d'altération. Mais les bases deviennent incandescentes quand on les projette dans la vapeur de ce composé.

L'ammoniaque sèche exerce une action remarquable qui est étudiée dans le paragraphe suivant.

Action du gaz ammoniac sec sur la liqueur chlorosulfurique.

L'acide chlorosulfurique s'échauffe beaucoup dans le gaz ammoniac sec ; il se forme une vapeur blanche épaisse , qui se condense en une poudre blanche amorphe. Dans les parties du flacon où le liquide se trouve en plus grande quantité , la température s'élève assez pour

que la matière éprouve une espèce de fusion, et elle prend alors une couleur jaune plus ou moins foncée. Pour avoir une réaction simple, il est convenable de refroidir le flacon dans lequel la combinaison se fait. Pour que toute la liqueur chlorosulfurique soit saturée, il est nécessaire de détacher la matière qui adhère aux parois du flacon et de l'abandonner pendant vingt-quatre heures dans une atmosphère de gaz ammoniac. On l'expose ensuite pendant quelques heures dans le vide sur l'acide sulfurique.

Cette matière est très avide d'humidité et tombe promptement en déliquescence.

Son analyse m'a donné les résultats suivans :

0,745 brûlés avec l'oxide de cuivre ont donné 0,413 d'eau.

0,385 brûlés avec l'oxide de cuivre ont donné 89^{cc} de gaz azote à 13° et sous la pression de $0^{m},760$.

0,717 ont donné 1,011 chlorure d'argent.

0,900 chauffés dans un creuset de platine avec un mélange de chlorate de potasse et de carbonate de soude, ont donné ensuite par le chlorure de baryum 1,037 sulfate de baryte.

En rassemblant ces résultats, on obtient la composition suivante :

Hydrogène........	6,16
Azote.............	27,92
Chlore...........	34,78
Acide sulfureux....	31,82
	100,68

La formule $S\,O^2\,Cl^2 + 2Az^2\,H^6$ donne :

12 at.	hydrogène	74,88	5,88
4	azote............	354,08	27,81
1	acide sulfureux....	401,16	31,54
2	chlore...........	442,65	34,77
		1272,77	100,00

Maintenant, ce composé résulte-t-il de la combinaison simple de l'acide chlorosulfurique avec l'ammoniaque, ou bien y a-t-il une réaction plus complexe? C'est ce que les propriétés de la substance permettent de décider promptement.

En effet, si l'on verse dans la dissolution de la combinaison ammoniacale, du nitrate d'argent, on précipite tout le chlore à l'état de chlorure d'argent : preuve que le chlore y existait à l'état d'hydrochlorate d'ammoniaque. Si on verse ensuite dans la liqueur filtrée du nitrate de baryte, on n'obtient pas le moindre trouble; ce n'est qu'en faisant bouillir long-temps la liqueur après l'avoir rendue acide, qu'il se dépose du sulfate de baryte.

Deux grammes de matière ont été dissous dans l'eau rendue acide par l'acide hydrochlorique, puis on y a versé du chlorure de baryum, qui n'a pas donné le moindre précipité. La dissolution ayant été soumise à l'ébullition est devenue promptement trouble et a déposé du sulfate de baryte; mais après vingt-quatre heures d'une ébullition prolongée, elle n'avait encore donné que 1,205 sulfate de baryte, un peu plus de la moitié de la quantité qu'elle aurait dû donner si tout le soufre avait été transformé en acide sulfurique. En évaporant ensuite à sec, calcinant le résidu et reprenant par de l'acide hydro-

chlorique étendu, on a obtenu le reste du sulfate de baryte.

Le chloride de platine ne sépare que la moitié de l'ammoniaque, celle qui est combinée à l'acide hydrochlorique.

0,452 de la combinaison ammoniacale ont été dissous dans une très petite quantité d'eau; on y a versé du chloride de platine, puis on a évaporé à une très douce chaleur et repris le résidu par l'alcool. L'hydrochlorate double d'ammoniaque et de platine a donné après calcination 0,517 platine, correspondant à ammoniaque 19,56 pour cent. C'est un peu plus que la moitié de l'ammoniaque contenue dans la matière.

Ces réactions mettent hors de doute que l'on doit considérer la combinaison ammoniacale comme composée de la manière suivante :

$$SO^2\ Az^2\ H^4 + H^2\ Cl^2\ .\ Az\ H^6.$$

C'est par conséquent un mélange de sel ammoniac et d'un nouveau composé $SO^2 .\ Az^2\ H^4$, qui est la *sulfamide* correspondant à l'oxamide. L'ammoniaque en réagissant sur la liqueur chlorosulfurique, la décompose en chlore et en acide sulfureux. 1 atome d'ammoniaque est décomposé en amide $Az^2\ H^4$ qui se combine à l'acide sulfureux pour former la sulfamide, et en hydrogène qui avec le chlore forme de l'acide hydrochlorique et se combine avec 1 atome d'ammoniaque à l'état de sel ammoniac.

Je n'ai pu parvenir à séparer complétement la sulfamide de l'hydrochlorate d'ammoniaque avec lequel elle est mélangée; ces deux corps sont à peu près également

solubles dans l'eau et dans l'alcool, et ne se séparent que très imparfaitement par cristallisation.

La sulfamide est très avide d'eau ; elle attire promptement l'humidité de l'air ; sous ce rapport, elle diffère complétement du produit $SO^3 . Az^2 H^6$ résultant de la combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec le gaz ammoniac sec, et que quelques chimistes considèrent comme une *sulfamide hydratée* $SO^2 . Az^2 H^4 + H^2 O$.

La sulfamide dissoute dans l'eau ne paraît pas éprouver d'altération à la température ordinaire, même après un temps fort long. Une dissolution de cette substance rendue acide par l'acide hydrochlorique et mélangée de chlorure de baryum a été conservée pendant plus d'un mois dans un flacon bouché, sans que l'on pût remarquer un trouble sensible dans la liqueur. A la chaleur de l'ébullition, la sulfamide se change lentement en sulfate d'ammoniaque ordinaire. La présence d'un acide énergique active cette transformation. Les alcalis caustiques, même en dissolution assez concentrée, ont besoin d'un temps fort long pour transformer la sulfamide en sulfate d'ammoniaque. Une dissolution de sulfamide bouillie pendant plusieurs heures avec de la potasse caustique, n'a donné, après saturation par l'acide hydrochlorique, qu'un précipité très faible de sulfate de baryte.

Action du gaz ammoniac sec sur le gaz chlorocarbonique.

L'action que le gaz ammoniac sec exerce sur la liqueur chlorosulfurique m'a conduit à examiner de nou-

veau ce qui se passe quand on fait agir ce gaz sur le gaz chlorocarbonique. On sait que dans cette circonstance 1 volume de gaz chlorocarbonique se combine avec 4 volumes de gaz ammoniac. Ce qui donne pour le composé la formule $CO . Cl^2 + 2Az^2 H^6$. Ce composé a été considéré comme un véritable sel formé par le gaz phosgène et l'ammoniaque : c'est même ce qui a fait donner à ce gaz le nom d'*acide chlorocarbonique*. On admet que ce sel ammoniacal dissous dans l'eau se change en carbonate et en hydrochlorate d'ammoniaque.

Si la réaction de l'ammoniaque sur le gaz phosgène est analogue à celle qu'elle exerce sur la liqueur chlorosulfurique, il faut admettre que le composé produit est représenté par la formule $CO . Az^2 H^4 + Az^2 H^6 . H^2 Cl^2$, et qu'il doit être considéré comme un mélange de sel ammoniac et de *carbamide*. Or d'après la manière de voir la plus généralement adoptée, l'urée est précisément cette carbamide ; ainsi, suivant toutes les analogies, l'action de l'ammoniaque sèche sur le gaz chlorocarbonique doit produire du sel ammoniac et de l'urée.

J'ai préparé le gaz chlorocarbonique en faisant arriver simplement dans un flacon bien sec du chlore et du gaz oxide de carbone, en ayant soin seulement de tenir ce dernier gaz en excès. Les flacons bouchés étaient ensuite abandonnés pendant quelques heures à la lumière diffuse. Au bout de ce temps, le mélange était tout-à-fait décoloré. On faisait ensuite arriver du gaz ammoniac sec, jusqu'à ce que l'odeur de ce gaz se manifestât d'une manière très prononcée au dehors du flacon. Le composé produit était abandonné pendant quelque temps dans

l'atmosphère d'ammoniaque, puis exposé dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Voici maintenant les propriétés de ce composé. Il n'est pas déliquescent à l'air, se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool un peu étendu; il est insoluble dans l'éther.

Si dans sa dissolution aqueuse on verse du nitrate d'argent, on précipite tout le chlore à l'état de chlorure d'argent. Mais si dans la dissolution filtrée on verse ensuite un acide par petites portions, on n'observe d'abord aucune effervescence; ce n'est que quand l'acide devient plus concentré que le dégagement d'acide carbonique devient un peu notable.

Si l'on verse de l'acide nitrique concentré sur le composé ammoniacal dissous dans une très petite quantité d'eau, on obtient une effervescence aussi vive que celle que produit cet acide avec le carbonate d'ammoniaque ordinaire, et il ne se forme pas de composé cristallin; ce qui prouve qu'il n'existe pas d'urée dans la liqueur. Je me suis assuré d'ailleurs qu'en versant dans la même liqueur sursaturée d'acide nitrique quelques gouttes d'une dissolution d'urée, il se formait aussitôt un précipité cristallin. La même effervescence se manifeste quand on verse un autre acide minéral concentré, de l'acide hydrochlorique ou de l'acide sulfurique sur le composé ammoniacal. Mais si l'on emploie ces acides étendus, ou bien si l'on prend de l'acide acétique ordinaire, ou de l'acide oxalique, on n'obtient pas d'effervescence sensible, même après addition d'un très grand excès d'acide. Ce n'est qu'au bout d'un temps plus ou moins long que

l'on aperçoit quelques bulles d'acide carbonique s'élever dans la liqueur.

La dissolution du composé ammoniacal, sursaturée d'ammoniaque, ne donne aucun précipité avec le chlorure de baryum. Le mélange renfermé dans un flacon bouché s'est à peine troublé au bout de quelques jours.

Ces réactions montrent clairement que par l'action du gaz ammoniac sec sur le gaz chlorocarbonique, il se forme un mélange de sel ammoniac et de *carbamide*, laquelle carbamide n'est pas l'urée ; on se rend facilement raison de la différence qui existe entre ces deux composés isomères, en regardant l'atome de carbamide comme formé de $CO . Az^2 H^4$, et l'atome d'urée comme formé de $C^2 O^2 Az^4 H^8$; ce qui est d'accord avec ce que nous savons sur la capacité de saturation de l'urée considérée comme base organique.

J'ai cherché vainement à combiner la liqueur chlorosulfurique avec les bases sèches oxidées ou avec des chlorures électropositifs. Il me paraît probable que ce corps ne jouit pas des propriétés acides, et le nom d'*acide chlorosulfurique* n'est peut-être pas d'après cela très convenable. Si je lui ai donné ce nom, c'est uniquement pour faire bien sentir la relation de composition qui existe entre cette substance et l'acide sulfurique.

L'existence du composé chlorosulfurique $SO^2 . Cl^2$ me paraît lever tous les doutes qui pouvaient encore exister sur la composition des substances que d'après M. Rose on désigne sous le nom de *bichrômate de perchlorure de chrome*, de *bitungstate de perchlorure de tungstène*,

de *bimolybdate de perchlorure de molybdène*. Les acides chrômique, tungstique, molybdique, présentent la même composition que l'acide sulfurique ; ils sont isomorphes avec cet acide ; et de même que l'acide sulfurique, ils peuvent échanger 1 équivalent d'oxigène contre 1 équivalent de chlore et former des acides chlorochrômique, chlorotungstique, etc., etc., qui correspondent à l'acide chlorosulfurique par leur composition et le mode de condensation de leurs élémens. Au reste, je dois dire que M. Persoz est le premier qui ait envisagé la composition du bichrômate de perchlorure de chrôme sous ce point de vue.

Ainsi, nous avons ici quelques termes d'une série de composés chlorurés qui certainement prendra beaucoup plus d'extension par la suite ; et en traitant ces substances par le gaz ammoniac sec, on peut espérer d'obtenir une série d'amides correspondantes.

Note sur la composition du Liquide qui se dépose par la compression du Gaz de l'Eclairage ;

PAR J.-P. COUERBE.

Le gaz de l'éclairage fortement comprimé laisse déposer une matière liquide odorante et volatile ; elle est ordinairement brune, trouble, et salie par des substances très différentes tenues en suspension ; souvent elle couvre un léger dépôt de rouille, de matières sableuses

provenant sans doute des appareils : du charbon bitumineux se rencontre également dans ce dépôt.

Nous avons déjà une analyse d'un liquide analogue obtenu du gaz de l'huile; nous la devons au célèbre M. Faraday; ses précieux résultats se trouvent consignés dans ces Annales, tome xxx, page 269. Mon travail ne sera donc qu'une extension de celui de M. Faraday, et devra se lier intimement avec lui.

Placé plus convenablement que moi, M. Faraday a pu recueillir le liquide au moment où il s'élançait de la soupape de l'appareil, le recevoir dans des mélanges frigorifiques, et chercher les produits volatils au dessous de 0° ou à quelques degrés au dessus; aussi a-t-il découvert un corps qui se réduit complétement en vapeur à 0°. N'ayant pu me placer dans ces mêmes conditions, je prendrai le liquide qui supporte, sans changer d'état, la température et les pressions ordinaires de l'atmosphère, et je le traiterai simplement par la distillation modérée sans lui faire subir de réactions préalables, car je ne cherche ici que les produits divers provenant des matières organiques décomposées par la chaleur élevée.

Le liquide huileux qui a donné sujet au travail de M. Faraday pesait spécifiquement 0,821, ne changeait point d'état à — 18°, se comportait avec l'éther, l'alcool, l'eau, à peu près comme l'essence de térébenthine. Chauffé à la température de la main, il a produit une vapeur qu'on a reçue et condensée dans un tube entouré d'un mélange frigorifique. Ce liquide entre en vapeur à 0°. Sa densité égale à — 12° 0,627; à + 15°,5, la tension de sa vapeur supporte quatre atmosphères. Une partie d'acide sulfurique absorbe cent volumes de

ce corps à l'état de gaz. Cette matière curieuse peut être considérée comme l'anneau qui lie les gaz aux vapeurs; son existence offre donc le plus grand intérêt. Sa composition a été trouvée égale à quatre volumes de carbone et quatre volumes d'hydrogène condensés en un volume. La densité de sa vapeur calculée est, d'après ces données analytiques, de 1,96. Quel est l'équivalent de ce composé? Les expériences de M. Faraday ne conduisent à rien de bien précis sur ce point, car celle de chlore n'est pas complète; toutefois ne pourrait-on pas supposer qu'il serait le double de la formule ci-dessus $C^8 H^8 = 355,672$.

Après la séparation de cette vapeur, M. Faraday soumit le liquide primitif à des distillations successives et à des températures graduellement croissantes; il en sépara un produit incolore qui distillait à 85°, et qui refroidi à — 18° se prenait en masse cristalline. C'est ce corps que M. Faraday nomme *bicarbure d'hydrogène*, et qui a pour composition $C^6 H^3$. M. Thenard, dans son Traité de Chimie, le décrit sous le nom de *quadricarbure d'hydrogène*; mais si nous nous laissons guider par les considérations importantes qui se rattachent à la composition des corps, le nom de *sexcarbure trihydrique* nous paraîtra plus rationnel. Sa densité comparée à l'eau est de 0,85 à 15°; la densité de sa vapeur de 2,738. Par sa congélation, il se contracte d'un neuvième de son volume, acquiert une densité de 0,956, reste encore solide à 0°, et se liquéfie à 5°.

Ce produit, préparé par le procédé de M. Faraday, se présente cristallisé au sein d'un fluide qui résiste au froid de — 18°, bouillant et distillant à 85°, d'une densité = à 0,86 sa température étant à 15°. M. Faraday a cru

devoir en faire un corps distinct, mais les expériences de M. Dumas tendent à le confondre avec le naphte.

Telles sont les principales substances que M. Faraday a extraites de l'huile provenant du gaz comprimé. Toutefois je dois ajouter qu'on trouve dans son travail le résultat d'analyses faites sur d'autres produits retirés à des températures très variables; mais l'on verra par le tableau suivant que ses résultats n'indiquent que des mélanges, et qu'ils ne conduisent à rien de général.

Température.	Hydrogène.		Carbone.		Formule.
60°	1	+	7,58	=	C^{4} H^{3}
65,5	1	+	8,38	=	C^{12} H^{7}
71,0	1	+	7,90	=	C^{29} H^{20}
80,0	1	+	8,25	=	C^{23} H^{17}
87,8	1	+	8,76	=	C^{14} H^{7}
93,3	1	+	9,17	=	C^{3} H^{2}
98,9	1	+	8,91	=	C^{14} H^{9}
104,4	1	+	8,46	=	C^{23} H^{18}

N'ayant aucune donnée sur les densités de vapeur de ces divers composés ni sur aucune de leurs combinaisons, j'ai réduit les formules à l'expression la plus simple; elles n'expriment par conséquent que des rapports. Il est donc indispensable, pour se faire une idée nette de la composition des huiles sus-mentionnées, de multiplier les expériences et d'obtenir des formules plus simples et plus fixes, car parmi celles qui sont décrites dans ce tableau, il y en a plusieurs qui diffèrent si peu entre elles, que l'on pourrait attribuer sans inconvénient les différences à des erreurs d'observations: telles sont les suivantes :

$C^{12}\ H^{7}$
$C^{3}\ H^{2} \times 4 = C^{12}\ H^{8}$
$C^{25}\ H^{17}$
$C^{25}\ H^{18}$

MM. Pelletier et Walter se sont occupés aussi de l'huile qui se forme en même temps que le gaz et qui se dépose sans la compression de celui-ci, et ils ont découvert trois carbures d'hydrogène particuliers, savoir :

Le rétinnaphte pesant spécifiquement 0,86, bouillant à 108°, ayant pour formule $C^7\ H^4$ et pour densité de vapeur 3,23.

Le *rétinnyle* pesant spécifiquement 0,87 à 13 cent., n'entrant en ébullition qu'à 150°, composé de $C^9\ H^6$, d'une densité de vapeur = 4,242.

Le *rétinnole*, bouillant à 240°, d'une pesanteur spécifique = 0,9, composé de $C^{16}\ H^8$ et d'une densité de vapeur = à 7,11.

Le travail de MM. Pelletier et Walter est très étendu ; mais comme il constitue une question toute différente de celle qui fait le sujet de cette note, je me borne à l'exposé de cette analyse succincte.

L'huile brune qui m'a été remise avait une odeur forte, assez analogue à celle du phosphure d'hydrogène; elle dissolvait le caoutchouc avec la plus grande facilité. Elle provenait des résines; un peu d'huile avait aussi participé à sa formation. La composition et la densité de cette matière peuvent varier selon que le gaz provient de telle ou telle substance, selon la température, et proba-

blement aussi suivant la pression à laquelle il a été soumis. Cette essence n'est point une simple condensation du gaz, elle est le résultat de l'action du feu sur les matières soumises à l'expérience, et le gaz est d'autant plus éclairant qu'il contient plus de cette vapeur. 1000 pieds cubes, selon M. Faraday, peuvent produire pour moyenne environ 4 litres de liquide.

La quantité de cette huile qu'on a consacrée aux expériences était d'environ une demi-bouteille. Soumise à la distillation, elle a donné un produit à peu près incolore; le résidu était de 2 onces et presque entièrement composé de charbon très divisé, d'un goudron bitumineux et de traces de naphtaline. Je n'ai tenté aucune expérience pour mieux connaître sa nature.

Le produit de la distillation a été placé dans un flacon avec du chlorure de calcium afin d'en séparer l'eau; la digestion a duré plusieurs jours; on a eu le soin de multiplier les agitations pour faciliter l'absorption de l'eau. On l'a ensuite distillé une seconde fois dans le flacon même qu'on a placé d'abord dans un bain d'eau, et ensuite dans un bain d'huile. Les vapeurs ont été dirigées dans un serpentin refroidi, et on les a reçues dans des vases convenables où elles arrivaient condensées. J'ai considérablement varié les expériences dans le choix des produits; tantôt je recueillais ceux qui distillaient à 40, 45, 70 et 100°, etc.; d'autres fois, je prenais ceux qui provenaient des intermédiaires de ces températures et les analysais encore. C'est par un pareil stratagème que je suis parvenu à saisir les produits types qui par leur mélange constituent les carbures d'hydrogène à composition compliquée. Sans cette manœuvre,

lorsque les matières liquides ne marquent aucun point d'arrêt bien tranché, il est impossible d'arriver à des résultats satisfaisans, vu que des mélanges de corps de cette nature peuvent faire varier à l'infini les degrés de volatilisation : les vapeurs s'entraînant mutuellement.

Malgré les précautions que j'ai apportées dans la séparation des composés dont je vais plus bas donner l'analyse, je ne les considère pas comme étant chimiquement purs. Mais ce degré de pureté m'est inutile. L'essentiel pour moi est de pouvoir arriver à des formules simples exprimant quelque chose, et à des densités de vapeurs correspondantes, sans qu'il soit nécessaire de leur faire subir des transformations multiples ou sous-multiples. Ces conditions trouvées, il me semble qu'il est logique d'admettre qu'on a eu affaire à des principes immédiats types. C'est pour cette raison que je considère les carbures $C^6 H^3$ $C^4 H^4$ de M. Faraday comme des corps distincts, et ceux du tableau comme des mélanges dont le dosage me paraît impossible expérimentalement.

En suivant cette marche un peu longue, j'ai obtenu 6 hydrogènes carbonés à composition simple ; chaque produit était recueilli pendant la marche de 5° centigrades ; je veux dire que bouillant à 52°, je le recueillais à partir de 50 à 55° : le corps type se trouve donc dans la moyenne de ces deux températures ; puis je le soumettais à une nouvelle distillation pour l'avoir plus pur ; je finissais par avoir ainsi un liquide dont le point d'ébullition ne variait pas plus de 2° pendant sa distillation complète. Entre les températures

28 et 32°
50 et 55
80 et 85
95 et 100
140 et 150
65 et 70,

j'ai obtenu, purifiés comme je viens de le dire, les carbures d'hydrogène A B C D E F. Dans les cinq premiers, l'hydrogène reste constant, et le carbone croît comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5; le sixième est probablement un mélange; sa condensation est un cinquième de sa formule.

Il n'est pas inutile de dire, avant d'aller plus loin, que le point d'arrêt des distillations étaient aux nombres inscrits, et qu'en dehors de ces moyennes on remarquait la distillation se ralentir sensiblement. Chaque température indiquée a donné des quantités très différentes de liquide; 28° en a donné excessivement peu, 50° davantage, 80 et 100° en ont donné beaucoup, et 140 a peu près le quart de 100. La quantité x mise de côté était environ le tiers de la masse totale.

D'après la composition et l'état de condensation de ces divers carbures d'hydrogène, je les désignerai par les noms suivans :

A = tétracarbure quadrihydrique,
B = pentacarbure quadrihydrique,
C = hexacarbure quadrihydrique,
D = heptacarbure quadrihydrique,
E = octocarbure quadrihydrique,
F = polycarbure hydrique.

L'action du chlore sur ces divers carbures agit comme sur le bicarbure d'hydrogène de Faraday (sexcarbure trihydrique); l'expérience a été faite dans l'appareil condenseur de M. Liebig, et on a obtenu une matière cristalline qui était emportée par le courant du gaz et recueillie dans un tube long ajouté à l'appareil. La matière visqueuse qui se forme dans cette expérience est devenue si épaisse qu'elle s'opposait au passage du chlore dans le condenseur. Il y a eu production d'acide chlorhydrique pendant l'opération qui a duré plusieurs jours. Bien que ces faits soient connus, je les signale néanmoins, mon intention étant de les étudier encore et de les offrir avec des réactions d'un autre genre; je me bornerai pour le moment à présenter les principaux caractères physiques et la composition des produits qui naissent de la formation du gaz de l'éclairage.

A. *Tétracarbure quadrihydrique.*

Ce carbure d'hydrogène est liquide jusqu'à la température de 28 à 30°; 15° de froid ne le font point changer d'état. Il se réduit complétement en vapeur à 30°. Il a été obtenu par la distillation du liquide principal et reçu dans un tube courbé et entouré d'un mélange réfrigérant. Le poids du litre de sa vapeur pèse 2,608, sa densité par conséquent est de 2,00. Ces résultats proviennent de l'expérience suivante, qui a été faite dans l'appareil de M. Gay-Lussac :

Carbure.	0,603
Colonne de mercure de l'éprouvette au dessus du niveau............	0,070
Colonne d'eau du manchon	0,310
Pression corrigée de la dilatation...	0,7374
Température de la vapeur	69
Volume de la vapeur	320 c. c.

La trop petite quantité de matière, et la perte que j'ai éprouvée par la rupture de quelques ampoules trop minces, au moment où je les plongeais dans le mercure pour les passer dans l'éprouvette, m'ont empêché de prolonger mes expériences analytiques sur elle; toutefois, en supposant que le carbone et l'hydrogène y sont à volumes égaux, 4 volumes de vapeur de carbone et 4 volumes d'hydrogène représenteraient sa composition; car C^4 H^4 = 1,9628, et l'expérience a trouvé 2,000. Ce corps serait donc isomérique avec celui découvert par M. Faraday, et qui se réduit en vapeur à 0°; ici nous avons même nombre, même rapport, même condensation, et d'une part on a un gaz à 0°, de l'autre un liquide.

2. B. *Pentacarbure quadrihydrique.*

Il est incolore comme le précédent, entre en ébullition à 50°, d'une densité comparée à l'eau = 0,709, la température étant à 14°, la densité de sa vapeur = 2,354, le poids du litre pesant 3,059. Expérience :

Liquide	0,695
Colonne de mercure..	0,070

Colonne d'eau.......	0,300
Pression............	0,743
Température........	58°
Volume de la vapeur..	305 c. c.

L'analyse élémentaire a donné dans deux expériences les résultats suivans :

1°	Matière..........	0,526
	Acide carbonique...	1,569
	Eau.............	0,546
2°	Matière..........	0,609
	Acide carbonique...	1,950
	Eau.............	0,640

La moyenne de ces deux analyses donne pour cent :

Carbone.........	88,136
Hydrogène.......	11,587
Perte...........	0,277

Il est évident que la perte ici ne peut être que du carbone, car il est extrêmement difficile d'obtenir les dernières portions de ce corps. En reportant donc cette perte sur le carbone, on obtient 88,413. J'établirai par conséquent la formule $C^{5} H^{8}$, et pour composition calculée :

Carbone..........	88,37
Hydrogène........	11,63

Ces résultats s'accordent en effet avec la densité de vapeur que j'en ai déduite ; car

5 vol. de carbone......	2,1095
4 vol. d'hydrogène.....	0,2752

donnent pour densité calculée 2,3847. J'en conclueraі en définitive que ce nouveau carbure se compose de 5 vol. de carbone et de 4 volumes d'hydrogène condensés en un volume.

C. *Hexacarbure quadrihydrique.*

Liquide comme le précédent, ce nouveau composé pèse spécifiquement 0,8022. Il est très légèrement jaunâtre, entre en ébullition entre 80 et 85°; la densité de sa vapeur déduite de l'expérience = 2,802. Données :

Carbone..............	0,797
Colonne de mercure....	0,060
Colonne d'eau.........	0,300
Pression.......	0,7433
Température..........	93°
Volume de la vapeur...	317,5

Deux expériences pour déterminer le rapport des élémens de l'hexacarbure quadrihydrique ont donné :

1°	Carbone..........	0,707
	Acide carbonique...	2,290
	Eau	0,620
2°	Carbone..........	0,532
	Acide carbonique ..	1,730
	Eau	0,470

Ces résultats ramenés à 100 donnent pour moyenne la composition élémentaire suivante :

Carbone.........	89,788
Hydrogène.......	9,767
Perte...........	0,445

En adoptant la formule $C^6 H^4$, qui me paraît exprimer la composition théorique conduisant aux nombres :

Carbone..........	90,18
Hydrogène........	9,82

La perte appartient au carbone. La difficulté que l'on éprouve à brûler tout le carbone de ces matières est extrême ; les ampoules qui servent à porter le liquide au fond du tube se trouvent quelquefois revêtues intérieurement d'une couche mince d'une matière brune qui n'est point du carbone pur, ce qui s'oppose à ce qu'on le pèse pour le faire passer dans le résultat de l'analyse. J'ai beaucoup varié les expériences et je me suis aperçu qu'en employant un appareil un peu grand, brûlant la matière assez vite, et faisant passer sa vapeur sur une longue colonne d'oxide poreux, j'obtenais des résultats plus constans qu'en opérant la combustion lentement. Voici le poids des appareils qui m'ont servi dans ces analyses :

Chlorure.....	80 à 85 grammes.
Potasse.......	90 à 100

Reprenant la composition du produit qui nous occupe, nous la représenterons par :

6 vol. vap. carbone,
4 vol. vap. d'hydrogène,

condensés en un volume ; sa densité, calculée d'après ces nombres, = 2,8066. La composition centésimale correspond à celle du rétinnyle de MM. Pelletier et Walter, et la formule de l'exacarbure se trouve par conséquent dans le même rapport. Ces deux matières ne diffèrent donc entre elles que par l'état de condensation de leurs élémens : dans le rétinnyle, 15 vol. = 1 ; et dans l'exacarbure, 10 vol. = 1.

D. *Heptacarbure d'hydrogène.*

Il est liquide à la température ordinaire, entre en ébullition à 100°, 15° de froid ne le font point changer d'état, sa densité est de 0,821 ; celle de sa vapeur, obtenue par le procédé de M. Dumas, = 3,34. Données de l'expérience :

Différence des pesées......	0,302
Température de la vapeur .	135°
Température de l'air......	14°
Pression atmosphérique ...	0,7516
Volume du ballon........	184 c. c.
Air resté...............	0

Deux expériences pour déterminer le rapport des élémens de ce carbure d'hydrogène, ont conduit aux nombres qui suivent :

1°	Carbone......	0,503
	Acide obtenu..	1,660
	Eau	0,395
2°	Carbone......	0,472

Acide obtenu..	1,553
Eau	0,366

La moyenne de ces deux analyses égale pour cent :

Carbone.......	91,106
Hydrogène,....	8,664
Perte.........	0,230

D'après ces rapports centésimaux, on en déduit la formule $C^7 H^4$. C'est bien, en effet, la formule composante de ce liquide; car sa densité, qui est de 3,23, s'accorde avec celle de l'expérience. La composition d'un volume de vapeur de ce carbure est donc représentée par 7 volumes vapeur de carbone, 4 volumes d'hydrogène, d'où nous déduirons pour composition théorique centésimale :

Carbone........	91,47
Hydrogène......	8,53

Parmi les nouvelles matières que MM. Pelletier et Walter ont découvertes dans la vive essence des gaz, le rétinnaphte présente exactement la même composition et la même condensation des élémens; l'heptacarbure d'hydrogène n'est donc que le rétinnaphte de MM. Pelletier et Walter; mais le rétinnaphte bout à 108° et pèse 0,86, et l'heptacarbure pèse 0,821 et bout à 100°. Toutefois, établir une isomérie sur des rapports si restreints, serait peut-être trop prématuré, et il est plus raisonnable d'attribuer ces légères différences à la difficulté de séparer ces diverses huiles, et aux petites erreurs d'observation qui peuvent s'être glissées de part et d'autre. L'heptacarbure ne sera pour nous donc que le rétinnaphte.

E. *Octocarbure quadrihydrique.*

Ce composé est liquide, d'une couleur légèrement citrine, rougissant fortement par l'acide sulfurique, d'une odeur très forte d'hydrogène phosphoré, absorbe facilement l'oxigène de l'air, d'une pesanteur spécifique égale à 0,835, distillant entre 135 et 140° centigrades. La densité de sa vapeur est de 3,765, et provient de cette expérience :

Différence des pesées......	0,338
Température de la vapeur..	162°
Température de l'air......	11° R.
Pression.................	0,7516
Espace du ballon..........	180 c. c.
Air resté................	1

Le poids du litre de sa vapeur calculé d'après ces résultats = 4,892. Deux analyses par l'oxide de cuivre ont conduit à ces données :

1°	Matière	0,340
	Acide obtenu......	1,130
	Eau	0,236
2°	Matière	0,435
	Acide obtenu.......	1,443
	Eau	0,308

La moyenne de ces analyses devient égale à

Carbone........	91,80
Hydrogène......	7,77
Perte.........	0,43

L'analyse calculée de la formule $C^8 H^4$ donne :

Carbone.........	92,453
Hydrogène.......	7,547

Nous pouvons donc encore considérer cette formule comme représentant exactement la composition de ce carbure d'hydrogène. En effet, si on calcule le poids de sa vapeur en partant de cette formule, on trouve 3,650, chiffre très rapproché de celui obtenu par l'expérience.

Nous rencontrons encore ici une substance qui donne avec une de celles de MM. Pelletier et Walter, le même rapport dans ses élémens, je veux parler du rétinnole; en effet, toutes deux donnent pour composition centésimale, carbone 92,35, hydrogène 7,65. Mais tandis que le rétinnole pèse spécifiquement 0,9, se volatilise à 240°, et donne une vapeur qui pèse 7,11, l'octocarbure ou son isomère pèse 0,835, se volatilise à 135°, et donne une vapeur qui ne pèse que 3,765. C'est-à-dire que la condensation de l'une est double de celle de l'autre. Le cas d'isomérie qui distingue ces deux matières est le même ici que celui qui distingue l'éthène du métylène, le gaz de l'huile de l'éthène, etc.; et ces circonstances singulières qui se présentent tous les jours presque, doivent fourmiller dans la nature.

Autre carbure d'hydrogène.

J'ai indiqué au commencement de ce travail un sixième carbure d'hydrogène se volatilisant à 70° environ ; quoique sa composition s'éloigne de celles des carbures précédens, la quantité que j'en ai obtenue et la

constance de son point d'ébullition, m'engagent à donner les résultats de son analyse. Sa densité comparée à l'eau = 0,7524; il distille entre 65 et 70°; sa densité de vapeur est de 2,637. On l'a déduite de cette expérience :

Carbure	0,748
Colonne de mercure	0,070
Colonne d'eau	0,300
Pression atmosphérique	0m,7374
Température	80°
Volume de la vapeur	310 c. c.

L'analyse ultime de ce carbure a conduit à la formule $C^{28} H^{22}$; si l'on tire $\frac{C^{28} H^{22}}{5} = 2,665$, on se rapproche d'une manière satisfaisante de la densité trouvée par l'expérience. Sa composition, d'après ces données, est de 28 vol. vap. de carbone, et 22 vol. d'hydrogène condensés en 5 vol.

Conclusions.

Il résulte des faits contenus dans ce mémoire :

1° Que la décomposition des résines par une haute température produit un gaz éclairant chargé de vapeurs susceptibles de condensation lorsqu'on soumet le gaz à une forte pression.

2° Que l'huile fixe et la vive essence de MM. Pelletier et Walter ont fourni à ces chimistes une substance, le rétinnaphte, qui se retrouve dans les vapeurs que j'ai examinées, et le rétinnole, qui est isomérique avec l'octocarbure quadrihydrique.

3° Que cette matière huileuse traitée convenablement

fournit plusieurs carbures d'hydrogène, dans lesquels l'hydrogène étant constant, le carbone varie dans des rapports très simples et comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5, etc.

4° Que j'ai signalé cinq carbures d'hydrogène liquides à la température ordinaire, dans lesquels l'hydrogène y entrant pour 4 volumes, le carbone y entre pour 4, 5, 6, 7 et 8 volumes, et que leur composition est représentée par les formules et les densités de vapeurs suivantes :

				Densités	
				Calculées.	Trouvées.
A	=	$C^4 H^4$	=	1,963	2,000
B	=	$C^5 H^4$	=	2,385	2,254
C	=	$C^6 H^4$	=	2,806	2,802
D	=	$C^7 H^4$	=	3,23	3,340
E	=	$C^8 H^4$	=	3,66	3,765
F		$\frac{C^{28} H^{22}}{5}$	=	2,665	2,637

5° Que le premier carbure d'hydrogène volatil à 28° = $C^4 H^4$ est isomérique avec celui qu'a découvert M. Faraday, et qui se réduit complétement en vapeur à la température de la glace fondante.

6° Qu'en examinant le tableau d'analyses de M. Faraday, et faisant subir une légère modification au chiffre de l'hydrogène, on peut faire rentrer plusieurs de ses résultats dans les miens. Exemple.

$$\frac{C^{12} H^7 + H}{2} = C^6 H^4$$

$$C^3 H^2 \times 2 = C^6 H^4$$

$$\frac{C^{29} + C + H^{20}}{5} = C^6 H^4$$

$$\frac{C^{14} H^7 + H}{2} = C^7 H^4$$

$$\frac{C^{14} H^9 - H}{2} = C^7 H^4$$

$$\frac{C^{14} H^7 + C^{14} H^9}{4} = C^7 H^4$$

7° Qu'enfin, les vapeurs qui sont répandues dans l'atmosphère du gaz de l'éclairage contiennent, d'après les expériences de M. Faraday et les miennes, 9 carbures d'hydrogène, qui sont :

Le sexcarbure trihydrique,
Le naphte,
Le quadricarbure volatil à 0°,
Le quadricarbure volatil à + 30°,
Le pentacarbure quadrihydrique,
L'hexacarbure,
L'heptacarbure ou rétinnaphte,
Et l'octocarbure, isomérique avec le rétinnole.

Nota. Je regrette de n'avoir pu consacrer tout le temps nécessaire à l'étude des matières dont je viens de donner l'analyse, bien que je sois convaincu qu'elles doivent fournir peu de réactions intéressantes, comme nous en avons un exemple dans les divers carbures qui ont occupé long-temps MM. Pelletier et Walter. Je n'ai fait ce travail que pour répondre à une question qui m'avait été faite touchant la composition de l'huile trouvée dans les cylindres qui avaient servi à comprimer le gaz, dans le but d'en faire une application industrielle ; mais n'étant à Paris qu'en passant, j'ai dû me restreindre aux résultats que je viens d'exposer.

Recherches sur une Série nouvelle de Sels de Platine;

PAR M. JAMES GROS, DE WESSERLING.

En traitant le sel vert de platine, découvert par Magnus et nommé par lui *Chlorure de platine et d'ammoniaque*, par l'acide nitrique, j'ai découvert un corps particulier qui a la propiété de former avec tous les acides des combinaisons cristallines. L'étude et la préparation de ces sels nouveaux ont été le sujet des recherches dont je me suis occupé sous les yeux et la direction de M. Liebig.

Pour la préparation du sel vert de Magnus, il faut avant tout se procurer une dissolution pure de protochlorure de platine. Cette dissolution peut s'obtenir d'après deux méthodes différentes. L'une de ces méthodes, adoptée par Magnus, consiste à évaporer jusqu'à siccité la dissolution de platine dans l'eau régale, d'élever la température du résidu brun qui se forme jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. Le produit que l'on obtient alors est transformé en une poudre verdâtre, et dans cet état le bichlorure s'est transformé en protochlorure en perdant la moitié de son chlore. Ce protochlorure se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique, et la dissolution est d'un rouge foncé.

La seconde méthode, indiquée par M. Liebig, consiste à traiter la même dissolution de platine dans l'eau régale

par l'acide sulfureux liquide. En chauffant peu àpeu, la liqueur, de jaune qu'elle était, prend une couleur rougeâtre; l'acide sulfureux disparaît complétement, et à cette époque il y a dans la liqueur du protochlorure de platine, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

Pour s'assurer que toute la liqueur a été transformée en protochlorure, on traite par quelques gouttes de chlorhydrate d'ammoniaque; s'il y a formation de chlorhydrate de platine et d'ammoniaque, par conséquent précipitation en jaune, on y ajoute encore de l'acide sulfureux : dans le cas contraire, il n'y a plus trace de bichlorure de platine, et la liqueur est convenable. Ajoute-t-on, au contraire, un excès d'acide sulfureux, la liqueur devient incolore, et à cet état, il est impossible d'obtenir le sel de Magnus.

Le chlorure de platine, préparé de l'une ou l'autre de ces manières, est porté à l'ébullition, puis traité par l'ammoniaque en excès. La liqueur se trouble aussitôt, et, par le repos, dépose au fond du vase des aiguilles cristallines d'un vert foncé.

Le sel de Magnus est tout-à-fait insoluble dans l'eau, et s'obtient parfaitement pur par un simple lavage. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique, et cette propriété donne la facilité d'éliminer le fer qui quelquefois se trouve dans les dissolutions de platine, et se trouve alors précipité par l'ammoniaque en même temps que le sel vert. Dans ce cas, il suffit de traiter le sel par l'acide chlorhydrique et de laver ensuite : le fer seul se dissout. Magnus a analysé ce sel, et l'a trouvé composé d'un atome de protochlorure et d'un équivalent d'ammoniaque. L'a-

nalyse que j'ai faite de ce corps confirme tout-à-fait cette composition.

Le platine es d'un dosage difficile par la méthode de simple calcination. Grillé dans un creuset de porcelaine, la partie supérieure du creuset et son couvercle se tapissent d'une couche grise de platine métallique, preuve que ce métal est volatil en présence de vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque. J'ai donc préféré mélanger ma substance, préalablement privée de toute humidité, avec du carbonate de soude réduit en poudre fine, couvrir le mélange d'une couche de carbonate de soude pur, et décomposer le tout par la calcination.

Après avoir traité le résidu par l'eau et filtré la liqueur, il ne reste sur le filtre que le platine métallique dont on détermine le poids après l'incinération du filtre.

0gr,766	de substance	ont donné	0,5005	de platine.
0gr445	»	»	0,291	»

Le premier	dosage donne en cent,	65,33	de platine.
Le second	»	65,39	»

Le chlore a été dosé au moyen du carbonate de soude qui avait servi à la décomposition du sel pour le dosage du platine.

Dans cette opération, il faut principalement tenir à ce que, après la calcination, la masse ait une couleur grise bien régulière. Il arrive que, lorsque l'on y remarque des taches brunes ou grises foncées, le précipité de chlorure d'argent, que l'on obtient en saturant la liqueur par l'acide nitrique, puis traitant par le nitrate d'argent, contient quelques parties de platine, qui co-

lorent le précipité en brun et lui donnent un aspect pulvérulent tout différent de celui qu'il possède d'ordinaire.

Le chlorure d'argent obtenu a été lavé par la méthode ordinaire, séché au bain-marie et fondu.

$0^{gr},766$ de substance ont donné 0,715 de chlorure d'argent.

En cent parties, 23,06 pour cent de chlore.

Dans un second dosage, $0^{gr},445$ de substance ont donné une quantité de chlorure d'argent correspondant à 23,03 pour cent de chlore.

Pour le dosage de l'hydrogène, j'ai employé la méthode admise généralement dans les analyses organiques, méthode qui consiste à mélanger la substance avec l'oxide de cuivre, et par calcination, recueillir l'eau qui se forme dans le tube garni de chlorure de calcium.

Mais lorsque l'on calcine le sel vert, qui contient 23 0/0 de chlore, avec de l'oxide de cuivre, il arrive qu'une certaine quantité du chlorure de cuivre qui s'est formé se volatilise et se dépose dans le tube de chlorure de calcium; le poids en est donc augmenté et le résultat inexact.

J'ai remplacé l'oxide de cuivre par le chromate de plomb. Les résultats n'ont pas répondu à mon attente. La décomposition était incomplète, il se dégageait pendant l'opération, tantôt de l'acide chlorhydrique, tantôt de l'ammoniaque : j'ai donc pris le parti de mélanger ma substance avec de l'oxide jaune de plomb, d'introduire le mélange dans le tube, de remplir ensuite le reste du tube avec de l'oxide de cuivre.

La décomposition s'effectue régulièrement. Par la calcination, il y a formation de chlorure de plomb non

volatil, et l'ammoniaque non décomposée passant à l'état gazeux sur l'oxide de cuivre incandescent, se trouve complétement décomposée. Le tube de chlorure de calcium, pesé avant l'opération, est pesé immédiatement après, et l'augmentation de poids nous donne le poids de l'eau qui s'est formée.

Avant le mélange de la substance, on avait eu soin de la sécher dans le vide et dans un bain de chlorure de zinc à la température de 150 à 170°. Cette opération est indispensable afin d'enlever à la substance une petite quantité d'eau qu'elle conserve à une pression ordinaire, et une température de 100°, cause d'erreurs dans le dosage de l'hydrogène.

0gr,9655	de substance ont donné	0,172	eau.
0gr,8235	»	» 0,154	»

Le premier dosage donne en cent parties 1,982 pour cent d'hydrogène.

Le second donne 2,07.

Calculant les nombres d'après la formule de Magnus, le sel serait composé de la manière suivante :

				Trouvé.	
			Calculé.	I.	II.
1 at.	platine......	1233,26	65,24	65,33	65,39
2	chlore......	442,65	23,41	23,06	23,03
2	azote.......	177,05	9,36	»	»
6	hydrogène...	37,43	1,98	1,98	2,07
		1890,38	100,00		

On a donc la formule $Pt\ Cl^2\ Az^2\ H^6$.

La substance employée pour ces analyses était préparée par la méthode de M. Liebig. D'après ces nombres, nous ne pouvons douter de l'identité de cette substance avec celle analysée par Magnus, et préparée par l'autre méthode.

Quant à la véritable forme à donner à la formule de ce corps, c'est une question que je discuterai après avoir parlé de la transformation que ce sel subit lorsqu'on le soumet à l'action de l'acide nitrique.

Je me borne ici à faire remarquer que la manière dont ce sel se comporte est tout-à-fait extraordinaire, en l'admettant toutefois comme une combinaison simple d'ammoniaque avec le protochlorure de platine.

En effet, traitée par les alcalis caustiques bouillans, ce sel ne subit pas la moindre altération; il n'y a donc pas dégagement d'ammoniaque, pas d'altération de couleur, ce qui indiquerait une décomposition du chlorure.

L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique bouillans ne dégagent pas d'ammoniaque, ne le dissolvent pas. D'après ces propriétés caractéristiques, il est difficile d'admettre l'ammoniaque dans ce sel à l'état d'ammoniaque.

Ces caractères ont été remarqués déjà par Magnus.

Action de l'acide nitrique sur le sel vert.

En traitant à chaud le sel vert par l'acide nitrique concentré, ce dernier l'attaque promptement; il brunit aussitôt, et en continuant à chauffer, il se transforme en une poudre blanche, grenue, cristalline, qui se dissout facilement par addition d'eau, en laissant au fond du vase une

poudre grise de platine métallique parfaitement pur. Ce sel blanc cristallin, et le platine métallique, sont les deux seuls produits qui se forment; il arrive cependant quelquefois, lorsque l'on chauffe trop long-temps, que la dissolution aqueuse du sel blanc se trouve colorée en jaune, et par le refroidissement, dépose au fond du vase, avec le sel blanc, des cristaux jaunes de *chlorhydrate de platine et d'ammoniaque.* Il est du reste facile de séparer ces deux sels; le sel blanc étant très soluble, le sel jaune, au contraire, peu soluble dans l'eau.

Quelques cristallisations répétées donnent le sel blanc dans toute sa pureté.

A cet état, il est blanc, brillant, cristallisé en prismes aplatis.

Ce sel de platine, que nous appellerons *sel de platine nitrique,* se distingue de tous ceux connus, par ses propriétés remarquables, et ne peut se comparer, sous ce rapport, qu'avec les substances organiques.

Il contient de l'acide nitrique dont il est facile d'accuser la présence; car en le traitant par l'acide sulfurique concentré et y ajoutant quelques morceaux de cuivre métallique, il se dégage du deutoxide d'azote en abondance.

Ce sel en dissolution, mélangé avec de la chaux hydratée, dégage à peine de l'ammoniaque; au contraire, traité par la potasse caustique et chauffé, l'ammoniaque se dégage en abondance.

Ce sel contient du chlore, dont on reconnaît facilement la présence en mélangeant le sel avec du carbonate de soude et portant le mélange au rouge. On trouve pour résidu du chlorure de sodium et du platine métallique.

Et cependant, lorsque l'on traite la dissolution de ce

sel par le nitrate d'argent, la liqueur reste limpide : il n'y a pas formation de chlorure d'argent.

Après une demi-heure environ d'une ébullition continue, la liqueur se trouble, blanchit, et en filtrant on recueille quelques traces de chlorure d'argent.

La liqueur passe alors claire ; quelque temps après, elle se trouble de nouveau, il se forme un second léger précipité de chlorure d'argent, mais d'un aspect différent.

Il y a donc du chlore dans ce sel, et sa présence n'est pas indiquée par les réactifs ordinaires.

De plus, en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de ce sel, on obtient à la longue un léger précipité de soufre coloré par quelques traces de platine ; mais je n'ai jamais pu arriver par cette méthode à en séparer plus de demi pour cent de platine, et cependant ce sel contient 42 pour cent de platine, environ.

Il est donc clair que ce sel de platine diffère complétement de ceux connus jusqu'à présent ; qu'il a la plus grande analogie avec les sels organiques remarquables découverts par *Zeize*, qui, comme l'on sait, sont composés de chlore, platine, carbone et hydrogène, et ont la propriété de se combiner avec les chlorures, et de former avec ces derniers des sels cristallisables.

Les sels de *Zeize* se comportent envers les chlorures comme de véritables acides, et la différence principale qui existe entre ces sels et ceux que je décris, c'est que ces derniers jouent, au contraire, le rôle de bases salifiables.

Le sel blanc de platine peut donc se considérer

comme une combinaison d'acide nitrique avec un corps composé de chlore, platine, azote et hydrogène, et ces élémens, dans un état de combinaison tel, que leurs réactions ordinaires se trouvent tout-à-fait masquées.

L'acide nitrique, dans ce sel, peut être remplacé par ses équivalens d'acide sulfurique, chlorhydrique, oxalique, etc., et former ainsi des combinaisons nouvelles.

Analyse du sel nitrique.

0gr,540 de substance privée de toute humidité ont donné après la calcination 0,227 de platine.

0gr,866 ont donné 0,367.

Le premier dosage donne en cent parties 42,04 pour cent de platine.

Le second donne 42,35.

0gr,766 de substance fondus avec carbonate de soude, le résidu traité par l'eau, la liqueur neutralisée par l'acide nitrique, et précipitée par le nitrate d'argent, ont donné 0,489 chlorure d'argent.

En cent parties, 15,49 pour cent de chlore.

0gr,697 de substance, mélangés avec oxide de plomb et oxide de cuivre, et calcinés d'après la méthode déjà indiquée, ont donné 0,1755 d'eau.

En cent parties, 2,77 pour cent d'hydrogène.

Il est clair, d'après ces nombres, que ce sel contient un équivalent de chlore et un équivalent de platine dans les mêmes proportions que dans le protochlorure de platine, et que pour un équivalent de protochlorure de platine, il y a 12 atomes d'hydrogène. De plus, comme nous savons que l'azote se trouve dans ce sel à deux états diffé-

rens, à l'état d'acide nitrique, indiqué par l'acide sulfurique et le cuivre, et sous une autre forme, telle que traité par les alcalis, il y a dégagement d'ammoniaque; admettant de plus que pour un équivalent de platine il y a un équivalent d'acide nitrique, on ne peut admettre pour sel, d'après les nombres obtenus, que la formule suivante :

			Calculé.	Trouvé.	
1 at.	platine....	1233,260	42,79	42,35	42,04
2	chlore.....	442,650	15,36	15,49	»
6	azote	531,120	18,43	»	»
12	hydrogène .	74,877	2,59	2,77	»
6	oxigène....	600,000	20,83	»	»
		2881,907	100,00		

Cette formule admet, il est vrai, deux élémens non dosés; mais une détermination directe d'azote présente tellement de difficulté, qu'il est plus certain de s'en rapporter à une détermination indirecte. J'entends par là que les sels qui dérivent de celui-ci, et dont les élémens n'ont point changé pendant leur transformation, à l'exception de l'acide, se trouvent avoir de même 4 atomes d'azote (en retranchant les deux atomes de l'acide nitrique), pour 12 atomes d'hydrogène. Puisque l'acide seul peut être remplacé par un autre, il est positif que la composition du sel nitrique est bien celle ci-dessus indiquée.

Sel de platine chlorhydrique.

Lorsque l'on traite une dissolution du sel de platine nitrique que l'on vient de décrire, par l'acide chlorhydri-

que ou par un chlorure, il se forme instantanément un précipité blanc, pulvérulent, très peu soluble dans l'eau froide.

On peut obtenir ce même sel en traitant le sel nitrique sec par l'acide chlorhydrique concentré. Il y a dégagement de chlore et de gaz nitreux.

Si l'on traite ce nouveau sel par l'acide nitrique, il se dissout complétement, et l'on obtient par le refroidissement le sel nitrique primitif. Cette propriété vient à l'appui de la formule du sel de platine nitrique posée précédemment.

Le nouveau sel blanc cristallin, que nous appellerons *sel chlorhydrique,* se dissout en petite quantité dans un grand excès d'eau bouillante, et cristallise alors par le refroidissement en octaèdres réguliers, transparens, d'une couleur jaunâtre.

Fondu avec carbonate de potasse, il y a dégagement d'ammoniaque, et le résidu est composé de chlorure de potassium et de platine métallique.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il n'y a pas traces d'acide nitreux ou de deutoxide d'azote.

Une dissolution de ce sel, traitée par le nitrate d'argent, donne aussitôt un précipité de chlorure d'argent; mais ce n'est que par une ébullition très prolongée avec excès de nitrate d'argent, que l'on parvient à précipiter tout le chlore.

En fondant ce sel avec du carbonate de soude, il arrive souvent que, lorsque la température n'est pas suffisante, le résidu, dissout, neutralisé par l'acide nitrique et traité par le nitrate d'argent, donne un précipité de chlorure d'argent, mais coloré en brun par des traces de platine.

0gr,716 de substance ont donné 0,98 chlorure d'argent.

En cent parties, cela correspond à 33,752 pour cent de chlore.

Pour le dosage de l'azote, la substance a été calcinée avec de l'oxide de cuivre; le gaz azote qui se dégage passait à travers un tube de chlorure de calcium, afin de lui enlever toute humidité, et le volume en a été déterminé par la méthode ordinaire.

0gr,462 de substance ont donné, après les corrections nécessaires pour réduire le volume à 0° et 0m,76, 50 centimètres cubes d'azote.

En cent parties, 13,74 pour cent.

0gr,962 de substance, calcinés avec oxide de plomb et oxide de cuivre, ont donné 0,248 d'eau, correspondant en cent parties à 2,995 pour cent d'hydrogène.

0gr,9175 ont donné 0,434 platine. En cent parties, 47,44 pour cent.

0gr,5275 ont donné 0,2496 platine. En cent parties, 47,336 pour cent.

D'après cela, la composition de ce sel correspond à la formule suivante :

			Calculé.	Trouvé.	
1 at.	platine	1233,26	48,41	47,44	47,336
4	chlore........	885,30	34,75	33,752	»
4	azote.........	354,08	13,00	13,74	»
12	hydrogène	74,87	2,94	2,995	»
1 at.	sel chlorhydriq.	2547,51	100,00	97,927	

Sel de platine sulfurique.

Lorsque l'on traite le sel de platine nitrique ou chlorhydrique par l'acide sulfurique étendu, et que l'on chauffe, il se dissout avec dégagement d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique, et par le refroidissement, on obtient de fines aiguilles transparentes, qui soumises à l'action de la chaleur, deviennent opaques en perdant une certaine quantité d'eau.

On peut obtenir ce même sel en traitant une dissolution de sel de platine nitrique par le sulfate de soude ou tout autre sulfate soluble. Il arrive souvent que lorsque les liqueurs sont suffisamment concentrées et chaudes, on obtient par le refroidissement une pâte cristalline composée d'une infinité de petites aiguilles.

Ce nouveau sel, que nous nommerons *sel de platine sulfurique*, est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise sans la moindre altération.

Ce sel, dissous dans l'eau et traité par l'acide nitrique en excès, se transforme en sel de platine nitrique, et il reste dans la liqueur de l'acide sulfurique libre : un sel de baryte en accuse la présence.

Ce sel sulfurique se comporte de la même manière vis-à-vis de l'acide chlorhydrique. On obtient le sel de platine chlorhydrique, et l'acide sulfurique reste dans la liqueur. Un des caractères les plus remarquables de ce sel, c'est que la présence de l'acide sulfurique n'est pas indiquée par les sels de baryte.

Ce n'est que dans le cas où un autre acide l'a rem-

placé dans le sel, et l'a mis, par conséquent, en liberté, que l'on obtient un précipité par un sel de baryte.

Ce sel contient, outre l'acide sulfurique, du chlore. L'un et l'autre se trouvent dans le produit solide, que l'on obtient en soumettant un mélange de sel de platine et de carbonate de potasse à la température la plus élevée de la lampe à esprit de vin d'*Argant*.

Le carbonate de soude ne peut remplacer le carbonate de potasse, la décomposition étant incomplète. Dans ce cas, le précipité de chlorure d'argent est coloré par des traces de platine.

$0^{gr},912$ de sel sulfurique ont donné 0,454 platine. En cent parties, 45,11 platine pour cent.

$1^{gr},1729$, même sel, ont donné 0,695 chlorure d'argent. En cent parties, 16,32 chlore.

$1^{gr},009$ du sel ont donné 0,615 chlorure d'argent. En cent parties, 16,48 pour cent chlore.

$1^{gr},009$, même sel, ont donné 0,547 sulfate de baryte, correspondant en cent parties à 18,76 pour cent acide sulfurique.

$1^{gr},396$, même sel, ont donné 0,185 azote. En cent parties, 12,89 pour cent azote.

$0^{gr},8325$, même sel, ont donné 0,223 eau, correspondant en cent parties à 2,91 pour cent d'hydrogène.

$0^{gr},7055$, même sel, ont donné 0,176 eau. En cent parties, 2,77 pour cent hydrogène.

D'où l'on tire la formule :

			Calculé.	Trouvé.	
1 at.	platine......	1233,26	45,575	45,11	45,01
2	chlore.......	442,65	16,355	16,48	16,32
4	azote........	354,08	13,080	12,89	12,89
1	acide sulfuriq.	501,16	18,549	18,76	18,76
12	hydrogène...	74,87	2,760	2,77	2,91
1	oxigène......	100,00	2,720	3,99	4,11
1 at.	sel sulfuriq. =	2706,02	100,000	100,00	100,00

Sel oxalique.

En traitant une dissolution chaude du sel nitrique ou sulfurique par l'acide oxalique ou par un oxalate alcalin soluble, on obtient un précipité blanc, grenu, insoluble dans l'eau. Ce sel ne contient point d'acide sulfurique, mais il y est remplacé par un équivalent d'acide oxalique.

Du reste il contient les mêmes élémens que les sels précédens, par conséquent, du platine, chlore, azote et hydrogène. Ce qui prouve enfin que la composition de ce sel est parfaitement analogue à celle des précédens, que les élémens s'y trouvent dans le même rapport, qu'ils ne sont point changés; c'est qu'en traitant ce sel par un excès d'acide nitrique, ou sulfurique, ou chlorhydrique, etc., ce sel se transforme en sel nitrique, sulfurique ou chlorhydrique. Le dosage des élémens vient à l'appui de ce raisonnement.

0,653 du sel oxalique ont donné 0,299 de platine. En cent parties, 45,79 pour cent platine.

0gr,792 du même sel ont donné 0,3605 platine. En cent parties, 45,52 pour cent platine.

0gr,483 du même sel ont donné 0,0,98 acide carboni-

que, correspondant en cent parties à 5,61 pour cent carbone,

$0^{gr},483$, même sel, ont donné 0,1302 eau, correspondant en cent parties à 2,99 pour cent hydrogène.

Ce sel, calciné avec oxide de cuivre, dégage un mélange d'azote et d'acide carbonique dans la proportion de 2 : 1. Donc sur 2 atomes de carbone il y a 4 atomes d'azote. Ce dernier peut se calculer avec certitude de la quantité de carbone obtenue précédemment :

76,43 (1 at. carbone) : 177,05 (2 at. azote) :: 5,61 : x.

D'où $x = 13,05$ pour cent azote.

D'où l'on tire la formule du sel oxalique :

			Calculé.	Trouvé.
1 at.	platine......	1233,26	46,40	45,79
2	chlore......	442,65	16,65	16,65
4	azote.......	354,08	13,32	13,05
12	hydrogène...	74,87	2,82	2,99
2	carbone.....	152,87	5,75	5,61
4	oxigène.....	400,00	15,06	15,91
1 at.	sel oxalique..	2657,73	100,00	100,00

Remarques sur la constitution des sels de platine décrits.

En considérant la composition des sels de platine analysés, on en déduit les formules empiriques suivantes ;

Pour le sel de platine :

Chlorhydrique..	$Pt\,Cl^2\,Az^4\,H^{12}\,Cl^2$
Nitrique.......	$Pt\,Cl^2\,Az^4\,H^{12}\,O + Az^2\,O^5$
Sulfurique.....	$Pt\,Cl^2\,Az^4\,H^{12}\,O + S\,O^3$
Oxalique.......	$Pt\,Cl^2\,Az^4\,H^{12}\,O + C^2\,O^3$

Les trois derniers sels diffèrent essentiellement entre eux en ce que leurs acides sont différens. Le sel chlorhydrique diffère des autres en ce qu'il ne contient point d'oxigène, mais on y retrouve la même quantité d'hydrogène que dans les sels suivans ; seulement le chlore est le double de ce qu'il est dans les autres. Ces sels de platine possèdent donc une ressemblance frappante avec les sels ammoniacaux, dont les formules se présentent d'une manière tout analogue.

Considérons les formules du chlorhydrate d'ammoniaque et des nitrate, sulfate et oxalate d'ammoniaque. On a, en admettant l'oxide d'ammonium, pour le chlorhydrate d'ammoniaque......... $Az^2\ H^8\ Cl^2$

Le nitrate......... $Az^2\ H^8\ O + Az^2\ O^5$

Le sulfate......... $Az^2\ H^8\ O + S\ O^3$

L'oxalate......... $Az^2\ H^8\ O + C^2\ O^3$

Admettant au lieu d'oxide d'ammonium, la présence de l'ammoniaque, la même analogie existera néanmoins entre les sels ammoniacaux et les sels de platine.

Dans cette hypothèse, nous en déduirons inversement les formules des sels de platine, dont les formules se présenteraient alors ainsi :

Sel de plat. chlorhydriq. $Pt\ Cl^2\ Az^4\ H^{10} + Cl^2\ H^2$

» » nitrique.... $Pt\ Cl^2\ Az^4\ H^{10} + Az^2\ O^5 + Aq$

» » sulfurique.. $Pt\ Cl^2\ Az^4\ H^{10} + S\ O^3 + Aq$

» » oxalique ... $Pt\ Cl^2\ Az^4\ H^{10} + C^2\ O^3 + Aq$

D'après cela, la base de platine correspondant à l'ammo-

niaque serait $Pt\,Cl^2\,Az^4\,H^{10}$; celle correspondant à l'oxide d'ammonium $Pt\,Cl^2\,Az^4\,H^{12}\,O$.

On peut aussi considérer ces sels comme sels doubles de sels ammoniacaux et d'une combinaison de platine représentée par $Pt\,Cl^2\,Az^2\,H^4$, c'est-à-dire un *amide de chlorure de platine.*

On aurait alors, pour le sel de platine :

Chlorhydrique $Pt\,Cl^2\,Az^2\,H^4 + Cl^2\,Az^2\,H^8$
Nitrique..... $Pt\,Cl^2\,Az^2\,H^4 + Az\,^2O^5,\ Az^2\,H^8\,O$
Sulfurique ... $Pt\,Cl^2\,Az^2\,H^4 + S\,O^3,\ Az^2\,H^8\,O$
Oxalique..... $Pt\,Cl^2\,Az^2\,H^4 + C^2\,O^3,\ Az^2\,H^8\,O$

Malgré le grand attrait qu'offriraient ces formules, on ne peut pas cependant se dissimuler que les propriétés que nous avons reconnues dans ces sels ne s'accordent pas avec cette dernière hypothèse.

Comparons maintenant le sel vert de Magnus. Sa formule peut se représenter par $Pt\,Cl^2\,Az^2\,H^6$. En la doublant, on a $Pt^2\,Cl^4\,Az^4\,H^{12}$.

Or la formule brute du sel chlorhydrique est $Pt\,Cl^4\,Az^4\,H^{12}$. Ces deux sels ne diffèrent entre eux qu'en ce que le sel vert contient un atome de platine de plus. Or nous savons qu'en traitant le sel vert par l'acide nitrique, une partie du platine se sépare et se dépose au fond du vase à l'état de platine métallique. Cette remarque vient donc à l'appui de notre hypothèse, et la formule brute doit donc être pour le sel vert, $Pt^2\,Cl^4\,Az^4\,H^{12}$.

Quant à la véritable forme à lui donner, cette question ne peut guère être résolue; mais dans tous les cas, qu'elle se représente par $Pt^2\,Cl^2\,Az^4\,H^{12}\,Cl^2$ ou $Pt\,Cl^2$

$Az^4 H^{10} + H^2 Cl^2$, ou $Pt^2 Cl^2 Az^2 H^4 + Cl^2 Az^2 H^6$, il est clair que ce sel appartient intimement à la série des sels qui viennent d'être analysés, et la formation de ces sels qui en dérivent s'explique de la manière la plus simple.

Lorsque l'on traite le sel de platine nitrique par un phosphate alcalin soluble, on obtient, après quelque temps, des cristaux brillans et transparens, peu solubles dans l'eau, et qui contiennent de l'acide phosphorique. Les acides tartrique, citrique, saccharique, malique, se comportent de la même manière, et forment des sels de platine cristallisables.

Le sel nitrique, traité par un carbonate alcalin, donne un précipité blanc insoluble dans l'eau, soluble dans les acides aveceffervescence.

Ce même sel nitrique, traité par le formiate de soude, donne un sel jaune, brillant, cristallisant en prismes transparens, qui noircissent par une ébullition prolongée. Je ne doute nullement que ces combinaisons n'appartiennent à la même série que celles analysées.

Lorsque l'on fait bouillir une dissolution de sel nitrique avec un excès de potasse caustique, le sel se dissout d'abord, mais aussitôt que le dégagement d'ammoniaque a cessé, il se précipite une poudre blanche, insoluble dans l'eau et l'ammoniaque.

Séchée à une température de 120°, la poudre prend une couleur grisâtre; chauffée à 250°, elle produit une violente explosion avec un fort dégagement de gaz. Cette substance ne contient point de chlore, point de potasse,

mais seulement du platine, azote, hydrogène et oxigène. Elle est soluble dans les acides acétique, sulfurique, nitrique, etc., et paraît former aussi une suite de combinaisons cristallines. Je continuerai plus en grand ces recherches commencées, et ferai part des résultats que j'obtiendrai.

Chute de Pluie par un ciel serein.

M. Wartmann écrit à M. Arago que le 31 mai dernier, à 7 heures 2 minutes du soir, il est tombé à Genève une pluie qui a duré six minutes, le ciel étant parfaitement clair au zénith et aucun nuage ne s'apercevant dans le voisinage de cette région. Cette pluie, dont la température était tiède, tombait verticalement en gouttes d'abord assez grosses et assez serrées, mais qui devinrent de plus en plus fines jusqu'à la fin. Un thermomètre centigrade placé au dessus du sol, marquait dans ce moment $+ 18°,15$. La journée avait présenté de fréquentes alternatives de pluie et de soleil.

Jours.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	762,39	+14,2		762,17	+16,0		761,35	+16,0		762,29	+14,4		+16,3	+13,2	Couvert.	N. N. O.
2	762,43	+13,5		761,77	+17,8		761,30	+19,6		762,07	+15,5		+19,9	+13,4	Très nuageux.	N. N. O.
3	763,29	+12,5		762,39	+16,5		762,55	+18,0		762,86	+13,7		+18,6	+10,0	Beau.	E. N. E.
4	763,12	+11,4		762,38	+15,8		761,86	+17,1		762,45	+11,4		+17,7	+ 7,5	Beau.	E. N. E.
5	762,54	+12,7		762,25	+14,3		761,86	+15,2		762,51	+14,6		+15,2	+ 9,8	Couvert.	N. E.
6	763,35	+11,8		763,48	+12,2		762,90	+13,1		763,11	+12,0		+13,1	+11,5	Eclaircies.	E. N. E.
7	763,24	+11,9		762,77	+12,2		762,37	+12,4		762,44	+13,7		+12,4	+ 8,0	Couvert.	N. N. E.
8	763,14	+12,9		762,93	+13,6		762,32	+13,7		762,98	+13,3		+13,3	+ 3,0	Couvert.	N. E.
9	763,05	+11,4		762,60	+13,7		761,70	+13,8		761,94	+ 9,9		+14,1	+ 8,8	Couvert.	N. E.
10	761,54	+ 9,0		760,72	+13,7		759,53	+14,9		759,87	+ 9,4		+15,4	+ 4,8	Serein.	N. E.
11	758,97	+ 9,8		757,47	+13,6		755,46	+13,7		752,75	+10,4		+13,8	+ 6,7	Couvert.	N.
12	743,41	+11,0		748,36	+10,6		747,88	+11,3		749,93	+ 5,4		+11,6	+ 9,8	Nuages à l'horizon.	N. O.
13	751,80	+ 5,4		751,86	+ 8,6		751,50	+ 8,0		752,79	+ 5,5		+10,0	+ 1,7	Très nuageux.	N. O.
14	757,35	+ 4,6		757,09	+ 8,2		756,37	+ 9,8		753,91	+ 7,4		+10,0	+ 1,4	Nuageux.	O. N. O.
15	749,32	+13,2		750,38	+13,4		751,40	+13,3		753,05	+15,1		+14,6	+ 6,7	Nébuleux.	O. N. O.
16	754,24	+15,2		753,30	+14,5		752,92	+15,8		750,68	+15,4		+16,1	+11,4	Couvert, gouttes d'eau.	S. O. fort.
17	745,64	+14,5		744,39	+14,8		744,51	+16,0		748,49	+11,0		+16,2	+12,2	Couvert.	S. S. O. violent.
18	760,81	+ 9,4		762,23	+12,3		761,90	+12,5		761,20	+10,4		+13,3	+ 6,0	Quelques nuages.	O. S. O.
19	759,06	+11,6		759,01	+14,9		759,50	+15,2		761,55	+14,5		+15,3	+ 8,9	Couvert.	S. O. fort.
20	763,55	+15,7		763,81	+18,2		763,68	+17,8		764,60	+15,7		+18,3	+13,3	Eclaircies.	O. S. O.
21	763,43	+15,3		764,75	+17,4		763,93	+16,7		763,37	+11,9		+18,6	+10,4	Nébuleux.	S. E.
22	761,27	+12,3		760,73	+15,3		759,53	+15,8		759,55	+11,0		+16,8	+ 7,1	Beau.	S. E.
23	757,36	+ 9,8		756,68	+12,4		755,35	+14,2		754,30	+12,8		+14,8	+ 8,4	Couvert, brouillard.	S. E.
24	752,62	+13,0		752,81	+14,2		753,50	+15,7		756,83	+ 9,5		+15,9	+ 8,4	Pluie.	S. E.
25	761,12	+ 7,6		761,20	+12,6		760,42	+14,0		760,20	+ 8,4		+14,3	+ 6,0	Brouillard.	N. N. O.
26	757,19	+ 8,6		756,32	+10,3		755,83	+11,6		756,86	+10,5		+11,7	+ 5,9	Pluie.	S. S. O.
27	758,62	+ 8,4		757,93	+12,0		756,82	+13,0		755,03	+ 8,5		+13,6	+ 5,9	Nuages et vapeurs.	N. O.
28	751,30	+10,4		750,96	+12,2		749,28	+12,6		746,47	+11,7		+13,2	+ 7,5	Couvert.	N. O.
29	746,41	+11,9		748,60	+12,5		750,17	+13,3		753,29	+ 7,4		+13,7	+ 6,8	Voilé.	O.
30	754,51	+ 7,2		753,61	+11,7		752,46	+11,8		751,84	+ 6,1		+12,6	+ 3,9	Beau.	O. S. O.
31	753,74	+ 4,2		753,87	+ 9,9		753,65	+11,3		753,61	+ 8,4		+12,2	+ 1,0	Serein.	N. O.
1	762,81	+12,3		762,42	+14,6		761,79	+15,4		762,05	+12,8		+15,6	+ 9,2	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	754,91	+10,8		754,83	+12,9		754,49	+15,4		754,89	+10,7		+15,9	+ 7,8	Moyenne du 11 au 20.	Cour. 3,040
3	756,34	+ 9,9		757,74	+12,8		757,31	+13,7		757,44	+ 9,6		+14,3	+ 6,5	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse . . . 2,436
	757,97	+11,0		756,13	+13,4		755,52	+14,1		755,55	+11,0		+14,6	+ 7,8	Moyennes du mois	+ 11,2

De l'Action exercée par le Chlorure de Zinc sur l'Acool, et des Produits qui en résultent;

(Premier Mémoire.)

PAR M. A. MASSON.

Le phénomène de l'éthérification a depuis long-temps exercé la sagacité des chimistes les plus distingués, et malgré les nombreux travaux que la science leur doit, ils n'ont pu expliquer cette altération remarquable de l'alcool, ni fixer la manière dont les élémens sont groupés pour constituer l'éther.

Sous quelles conditions l'alcool se transforme-t-il en éthers?

Quel est le rôle que joue dans ces corps l'hydrogène carboné?

Tels sont les deux problèmes dont la chimie attend encore la solution.

En me livrant à leur étude, je n'ai pas eu la témérité de croire que je parviendrais à surmonter des obstacles devant lesquels ont échoué de grands noms. J'ai voulu seulement compléter, suivant le désir de M. Dumas, des parties de la science dont ce savant s'occupe avec tant d'ardeur et de succès; j'ai mieux aimé suivre une route tracée par un tel maître, que de m'exposer sans guide et sans but dans des voies inconnues.

Ce premier mémoire sera partagé en deux parties : dans la première j'exposerai de nouveau les diverses

théories proposées pour expliquer la formation de l'éther hydratique, et en indiquant les objections qui paraissent s'opposer à leur admission, nous verrons les travaux qu'il est nécessaire d'entreprendre pour les détruire ou les confirmer.

Dans la seconde, je m'occuperai de l'action exercée par le chlorure de zinc sur l'alcool.

PREMIÈRE PARTIE.

Première théorie.

Lorsqu'avec le concours de la chaleur on soumet de l'alcool à l'action des acides sulfurique, fluoborique (1), arsénique (2), phosphorique (3), chlorostannique (4), chromique (5), on obtient à une certaine température de l'éther hydratique et de l'eau.

---

(1) Desfosses, Annales de Chimie et de Physique, t. XVI, p. 72.

(2) Boullay, Journal de Pharmacie, t. I, et Annales de Chimie, t. LXXVIII.

(3) Lassaigne, Annales de Chimie et de Physique, t. XIII, p. 294.

(4) Liebig, Annales de Chimie et de Physique, t. LV, p. 131.

(5) Idem, t. XVI, p. 102. J'ai fait de vains efforts pour me procurer le travail dont parle M. Liebig, sur la Transformation de l'Alcool en Ether par le chloride d'étain, et je ne cite ce fait que d'après cet illustre chimiste. Cependant il serait possible qu'il eût voulu citer la formation, non de l'éther hydratique, mais d'un éther quelconque, muriatique par exemple, et fît allusion aux belles recherches de M. Thenard sur ce corps (Mémoires de la Société d'Arcueil, t. I, p. 117), et dans lesquelles ce dernier savant regarde d'après ses prédécesseurs et ses propres recherches la plupart des chlorures comme pouvant donner de l'éther muriatique, seulement par l'excès d'acide hydrochlorique qu'ils renferment. (Idem, p. 141.)

Comme la réunion des élémens de ces deux corps constitue l'alcool, et que les substances précédentes paraissent avoir beaucoup d'affinité pour l'eau, on supposait que leur présence déterminait sa formation pendant que l'éther produit se volatilisait. Cette théorie, qui a suffi pendant long-temps aux besoins de la science, ne saurait résister aux objections qu'ont fait naître les recherches nouvelles, et voici quelques faits avec lesquels elle est en contradiction.

1° Il y a des substances qui ont plus d'affinité pour l'eau que ces acides, et qui mises en contact avec l'alcool à des températures diverses, ne produisent pas d'éther. Je citerai comme exemples le chlorure de calcium, la potasse, la chaux, etc.

2° Avec l'éther il passe toujours de l'eau en quantité assez considérable.

3° L'éther ne se formant jamais à froid, on ne conçoit pas comment les acides agiraient par leur affinité pour l'eau, puisque cette force diminue dans ce cas à mesure que la chaleur augmente.

4° L'acide sulfurique anhydre, très concentré, ou enfin employé en grande quantité, ne produit pas d'éther, mais des substances très différentes, quoique cependant l'affinité de l'acide pour l'eau soit très grande dans ces différens cas.

5° Il est enfin des faits dont cette théorie ne rend pas compte, et parmi eux nous citerons la production de cette huile qui se forme à une certaine époque de l'opération, et qui paraît constituer un produit essentiel dans les phénomènes de l'éthérification.

Deuxième théorie.

Si l'on fait agir à froid, et mieux à chaud, de l'acide sulfurique hydraté sur de l'alcool, on obtient un acide qui dans ses combinaisons peut être représenté par deux atomes d'acide sulfurique et un atome d'éther. Ce fait *isolé* a conduit à la théorie suivante de l'éthérification.

L'acide sulfurique, mis en contact avec l'alcool, le transforme en acide sulfovinique. Cet acide, amené à une température que Liebig regarde comme comprise entre 127° et 160°, se décompose en acide sulfurique, éther et eau.

Ces deux derniers corps se dégagent, ou mieux l'éther se volatilise entraînant une quantité d'eau plus ou moins grande, suivant la température du mélange.

On objecte contre cette explication que l'éther naissant s'emparant de l'eau pour former de l'alcool, il est impossible d'admettre le dégagement simultané de l'éther et de l'eau. Mais M. Liebig observe que la simultanéité n'est qu'apparente, l'eau provenant de l'acide affaibli et l'éther de l'acide sulfovinique. L'objection et la réponse ne présentent aucune importance. En effet, de ce que l'éther à l'état naissant peut s'emparer de l'eau pour faire de l'alcool à une certaine température, il ne s'en suit pas que cette action pourra avoir lieu à 127°-160°. Il est permis de supposer, au contraire, qu'à cette température toute combinaison entre l'éther et l'eau est impossible. En admettant toutefois qu'à ce degré de chaleur l'éther naissant puisse s'emparer de l'eau pour former de l'alcool, la réponse de M. Liebig ne lèverait pas la

difficulté, car l'éther s'emparerait aussi bien de l'eau provenant de l'acide affaibli que de celle provenant de l'acide sulfovinique. Cet éther, en traversant l'acide affaibli qui est en pleine ébullition autour du point où a lieu la décomposition de l'acide sulfovinique, s'emparerait nécessairement de la vapeur d'eau et formerait de l'alcool; ce qui n'a pas lieu, puisqu'on n'aperçoit aucune trace de ce corps dans toute cette opération. Les faits suivans s'accordent peu avec cette théorie :

1° L'acide sulfovinique se décompose facilement sous l'influence d'une faible chaleur, et souvent même spontanément dans le vide; comment admettre alors que dans un mélange d'alcool et d'acide sulfurique il puisse supporter une température de 127° à 160°. Je ne puis supposer que ces températures au dessous desquelles il se décompose, puissent favoriser sa formation, et je serais porté à croire que l'alcool agit sur l'acide sulfurique à la manière de l'eau, avec cette différence que, base plus puissante, il neutralise mieux dans les alcoolats les propriétés de l'acide; que ces alcoolats sont décomposés sous l'influence des bases pour former les sulfovinates.

2° Si l'éther existe tout formé dès le commencement de l'action de l'alcool sur l'acide, pourquoi n'obtient-on de l'éther qu'à 127° ?

On répond à cela que l'acide sulfovinique ne se décompose qu'à 127°-160° (ce qui s'accorde peu avec ce qu'on sait de cet acide), et on peut dire, il est vrai, qu'à cette température, l'éther à l'état naissant ne s'empare plus de l'eau, ce qui a lieu pour des températures inférieures. Mais c'est trop peu d'un fait pour établir comme vraie une telle conséquence.

3° L'acide sulfovinique se forme dans un point de la masse liquide, tandis que dans un autre point il se décompose.

Dira-t-on qu'on doit considérer la masse comme composée de deux parties : l'une où l'acide sulfovinique plongé dans un acide concentré se décompose, tandis que dans l'autre l'acide étendu se trouve, au contraire, dans des conditions favorables à la formation d'acide sulfovinique ? Ce serait très bien s'il n'y avait pas mélange intime; mais comment admettre qu'une molécule d'acide sulfovinique, entourée d'acide étendu, va se décomposer, tandis que sa voisine va reproduire de l'acide; et pourquoi l'éther qui se dégage ne formerait-il pas de l'acide vinique, puisque d'après les expériences de Magnus et de Sérullas, il est convenablement placé pour cette réaction ?

Il me semble impossible, en outre, d'admettre qu'un acide sulfovinique, amené à une température fixe, se décomposera plus facilement dans un acide concentré que dans un acide étendu. Il serait de la plus grande utilité pour cette théorie d'examiner si l'acide sulfovinique, mêlé en proportions variables avec de l'alcool et de l'eau, se comporte à la lumière et à la chaleur comme une dissolution d'acide sulfurique dans l'alcool. Pour moi, je ne le pense pas, et jusqu'à preuve plus complète je regarderai l'acide sulfovinique comme accidentel et non comme essentiel à la théorie des éthers.

M. Thenard (1) pense que l'alcool, en arrivant dans la masse, fait baisser sa température à tel point, que la

---

(1) Chimie, cinquième édition, t. IV, p. 402.

production de l'acide sulfovinique devient possible. Cette explication très ingénieuse ne s'appliquerait qu'à une distillation continue, et ensuite il est facile de se convaincre que le jet d'alcool ne saurait amener la température du bain de 150° à 160° au dessous de 127°.

4° M. Liebig ne cherche pas à expliquer la formation des huiles qui arrivent à la fin de la préparation; il les regarde comme accidentelles, tandis qu'elles sont la conséquence de l'action exercée par l'acide sulfurique sur l'alcool. Il arrive souvent qu'en opérant sur de petites quantités de matière, on obtient seulement des traces des corps qui formant cependant un des élémens de la question dont on s'occupe, passent inaperçus et conduisent à de fausses théories. On ne saurait trop exiger l'énoncé des quantités sur lesquelles on opère. Ainsi, avec peu d'acide phosphorique on ne parviendra à obtenir que des traces d'huile douce qu'on regardera alors comme accidentelle, tandis qu'en opérant sur de grandes masses, on verrait probablement naître ce corps comme produit essentiel. C'est ce que j'examinerai plus tard.

De ce qui précède nous pouvons déjà conclure que la théorie précédente ne s'appuie pas sur un nombre de faits suffisans; que ceux qui lui servent de base sont encore mal définis et hypothétiques, et enfin qu'elle ne paraît pas rendre un compte exact des phénomènes qui accompagnent la formation de l'éther.

Il devient nécessaire de rechercher si dans tous les cas la formation d'un acide vinique précède l'apparition de l'éther, et si la température où la décomposition de cet acide a lieu, est variable avec la nature du corps actif.

D'après Desfosses l'acide fluoborique ne paraît pas

former d'acide vinique avec l'alcool, et cependant il donne de l'éther ; ce qui vient déjà à l'appui des objections précédentes, et dans ces derniers temps (1) M. Guérin a montré, au contraire, que l'acide tartrovinique, chauffé même à 165°, ne donnait pas d'éther hydratique; mais seulement un peu d'éther acétique qui paraît dû aux réactions des élémens de l'acide.

Troisième théorie.

Théorie du contact.

M. Mitscherlich (2) ayant élevé à 140° environ un mélange d'eau et d'acide sulfurique, y fit passer de l'alcool pur de manière à laisser invariable ce degré de chaleur. Il obtint alors de l'eau et de l'éther sans mélange d'autres produits, et dans le rapport qu'indique la théorie à très peu de chose près. L'acide n'étant qu'un instant très court en contact avec l'alcool, M. Mitscherlich admet que l'éthérification s'opère sous l'influence d'une force particulière que M. Berzelius appelle *force catalytique* (3).

Cette théorie est très simple et doit complétement satisfaire ceux qui ont cru nécessaire d'admettre dans la science une force nouvelle ; mais beaucoup de chimistes nient cette force et la reconnaissent inutile, et je ne sau-

---

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. LXII, p. 55.

(2) Annales de Poggendorf, t. III, p. 273 ; Annales de Chimie et de Physique, t. LVI, p. 433.

(3) Annales de Chimie et de Physique, t. LXI, p. 346; Annuaire des Sciences physiques, 1837, p. 103.

rais mieux faire ici que de citer un savant dont l'opinion est d'un grand poids dans la science. M. Liebig s'exprime ainsi (1) :

« Quoiqu'on ne sût contester que ces faits (fermen-
« tation, etc.) ne peuvent s'expliquer par décomposi-
« tion ordinaire d'un sel par un acide, ceci néanmoins
« ne nous donne pas la moindre raison pour créer une
« nouvelle force par un nouveau mot qui n'explique
« pas davantage le phénomène. L'admission de cette
« force nouvelle est préjudiciable au développement de
« la science ; car elle satisfait en *apparence* l'esprit, et
« entrave ainsi les recherches ultérieures. »

Depuis long-temps j'avais pensé comme M. Liebig, et j'avais cru que tant qu'on n'avait pas usé l'attraction moléculaire, que dans un phénomène on n'en avait pas tiré tout le parti possible, il était inutile, pour ne pas dire dangereux, d'introduire à chaque pas dans la science un mot nouveau pour indiquer la cause inconnue d'un nouveau fait. L'attraction moléculaire est un fait démontré par tous les phénomènes de la nature, et qui jusqu'ici a suffi à les expliquer. Pourquoi donc y renoncer aussi légèrement?

Je ne vois pas quels progrès ont fait faire à la science ceux qui ont voulu y substituer les attractions électriques, ni quelles actions on a expliquées avec les atmosphères électriques des atomes.

L'affinité, ou mieux l'action de la matière sur la matière modifiée par des agens tels que la chaleur, l'électricité, la lumière, paraît, lorsqu'on l'étudiera convena-

(1) Introduction à l'étude de la Chimie, p. 171.

blement, devoir long-temps encore diriger les travaux des physiciens et des chimistes, et tout tend à prouver qu'en voulant substituer à la force elle-même un des principes précédens, on a pris l'effet pour la cause et réciproquement. Il me semble nécessaire de reprendre avec soin l'étude des phénomènes qu'on a voulu expliquer par la force catalytique, et parmi lesquels on aurait placé sans doute l'action de l'acide oxalique et de l'ammoniaque sur l'oxamide, sans le travail approfondi de M. Dumas.

Il résulte de tout cela que l'existence de la force catalytique n'est pas suffisamment démontrée, et qu'en l'admettant on ne saurait regarder comme complète la théorie précédente, puisqu'il n'y aurait qu'un seul fait expliqué : celui de la transformation de l'alcool en éther par l'acide sulfurique. Il est nécessaire alors d'examiner si tous les cas connus peuvent rentrer dans ces explications, et si tous les phénomènes qui accompagnent la production de l'éther doivent faire partie de cette théorie ; ce que M. Mitscherlich regarde comme probable.

Constitution des éthers.

La solution du second problème que j'ai posé au commencement de ce mémoire, n'est pas plus avancée que celle du premier. L'analyse des éthers composés et d'un grand nombre de corps qu'on a cherché à ramener dans cette classe de substances organiques, a conduit plusieurs chimistes, français principalement, à regarder l'hydrogène carboné comme une base analogue à l'ammoniaque, et l'éther et l'alcool comme des hydrates de

cette base. D'autres, et parmi eux les Allemands, ont vu dans l'éther l'oxide d'un radical $C^8 H^{10}$, et ont classé les éthers parmi les sels à base oxigénée.

Ces deux théories, intimement liées aux sels ammoniacaux, devant jeter un grand jour sur ces derniers, il est d'une importance extrême de rechercher laquelle des deux est la véritable.

En me livrant de nouveau à l'étude de l'éthérification, j'étais convaincu que la science n'était pas assez riche de faits pour établir sûrement une théorie, et que c'était à l'insuffisance de nos connaissances qu'on devait le doute qui régnait sur celles dont nous venons de parler.

Pour arriver plus directement au but que je m'étais proposé, j'ai dû étudier d'abord les élémens qui paraissent jouer quelque rôle dans la préparation de l'éther, afin de déterminer séparément l'action de chacun, et établir la part que nous lui devrons dans les explications que nous proposerons. Je pense qu'on peut les ramener à quatre :

1° Un corps capable de se résoudre en alcool et en plusieurs autres corps. On a essayé seulement l'alcool; il serait possible cependant qu'on obtînt de l'éther avec d'autres substances.

2° Un corps actif ou éthérifiant. On examinera si le corps actif se combine ou non avec l'alcool et ses principes, et si la formation d'acide vinique précède toujours celle de l'éther. Les acides viniques peuvent-ils avoir lieu sans que la production de l'éther soit la conséquence de leur formation? Le corps actif doit-il être nécessairement un acide? agira-t-il de la même manière,

anhydre ou hydraté ? car dans ce dernier cas il ne forme pas, d'après Graham, une même substance, mais bien un sel à base d'eau, et doit alors jouir de propriétés distinctes.

Les sels ou substances analogues qui ont pour l'alcool peu d'affinité, pourront-ils donner de l'éther? Si le corps actif se décompose pendant la préparation de l'éther, il faudra examiner avec soin les produits de la réaction, afin de distinguer ceux qui ne sont qu'accidentels de ceux qui sont la conséquence de la production de l'éther.

3° La température. On examinera si dans tous les cas où l'éther se produit, la température est ou n'est pas variable, et dans quelles limites est compris le degré où le phénomène commence.

4° Le temps pendant lequel la température passe d'un point à un autre. On ne fait pas assez attention, dans les expériences où l'on emploie cet agent, aux différentes actions qu'il exerce suivant qu'il agit brusquement ou lentement, quoique cependant la science renferme des faits qui prouvent la nécessité d'avoir égard à cet élément. Autant que possible on étudiera séparément l'action de chaque élément, afin de connaître le rôle qu'il joue dans le phénomène ; et ce n'est qu'alors qu'on sera certain de la possibilité de ramener tous les cas de l'éthérification à un fait unique.

Les expériences peu nombreuses et incomplètes que nous possédons relativement à l'action exercée par la chaleur sur l'alcool et l'éther, me firent penser qu'avant toute chose il était important de rechercher si, dans les phénomènes qui nous occupent, cette force n'était pas

la force catalytique elle-même. Les travaux de Mitscherlich (1) à ce sujet ne sont pas assez détaillés, et ceux de Magnus (2) paraissent peu concluans à cause du mode d'expérimentation qu'il a employé.

On est en droit de penser que les belles expériences de Pelouze sur les acides pyrogénés sont encore applicables aux substances volatiles, surtout à celles qui, comme l'éther et l'alcool, peuvent être considérées comme des hydrates. Liebig ensuite a fait voir, dans ses travaux sur l'aldehyde, qu'on n'avait pas encore terminé l'étude du calorique appliqué aux matières susceptibles de se réduire facilement en gaz. Ces considérations me déterminèrent à commencer mes recherches par l'étude des actions exercées par la chaleur sur de la vapeur d'alcool, en faisant varier par degrés la température des appareils et celle de l'alcool. Malheureusement mes tubes en verre se brisaient pour la plupart lorsque les variations de température étaient un peu brusques, et je fus obligé d'abandonner ces opérations jusqu'au moment où j'aurai les appareils dont je viens de commander la construction pour le but que je me propose.

Mon intention est d'étudier les phénomènes que présenteront les corps volatils soumis à l'action de températures variées, modifiées par la présence de substances diverses.

En attendant que je puisse reprendre ce travail, j'ai dû me livrer à l'étude d'un autre élément éthérifiant. A l'exception de l'acide sulfurique, les autres matières

---

(1) Mémoire déjà cité.

(2) Annales de Chimie et de Physique, t. LII, p. 151.

DEUXIÈME PARTIE.

DE L'ACTION DU CHLORURE DE ZINC SUR L'ALCOOL.

Préparation du chlorure de zinc.

On prend du zinc en grenailles, et on le traite par de l'acide hydrochlorique concentré du commerce. Le résultat de l'opération est une dissolution très concentrée de chlorure de zinc. Par une évaporation jusqu'à siccité on obtient une masse dont on sature l'alcool à 36° de Cartier. On opère alors sur 5 ou 6 litres de dissolution. La quantité d'huile douce qu'on obtient est très petite, et ne dépasse pas 2 ou 3 gros. Je pense que pour arriver à des résultats bien déterminés, il vaut mieux opérer sur plusieurs petites masses de 7 à 8 litres que sur une plus grande dose, surtout si l'on fait attention que chacune de ces opérations, qu'il est fâcheux d'interrompre, dure plus de 30 heures.

J'aurais bien désiré opérer dès le commencement sur de l'alcool et du chlorure de zinc anhydre; mais il est impossible de se procurer ce dernier corps en assez grande quantité. Le chlorure de zinc a tellement d'affinité pour l'eau qu'il ne l'abandonne qu'à une très haute température, en se décomposant en partie pour former de l'acide hydrochlorique et de l'oxide de zinc. Quant à sa volatilité, elle est si faible qu'en le chauffant à l'état d'hydrate dans une cornue de porcelaine, il se boursouffle et passe dans l'alonge, où il se solidifie, et que ce n'est qu'à une température rouge qu'on peut vaporiser

à l'état anhydre une très petite partie de cette masse desséchée qui renferme encore beaucoup d'eau. Je ferai néanmoins de nouveaux efforts pour obtenir ce sel anhydre en quantité suffisante, pour agir sur lui avec de l'alcool anhydre.

Dissolution du chlorure de zinc dans l'alcool.

Lorsqu'on traite l'hydrate de chlorure de zinc par l'alcool, la température s'élève considérablement, ce qui semble indiquer une combinaison intime. Toute la masse se dissout, excepté une matière d'un blanc cendré, que je n'ai pas examinée, et qui pourrait bien être, comme l'avait pensé le baron de Bormes, du chlorure de plomb. C'est ce que je verrai plus tard. La liqueur alcoolique est d'un brun foncé, transparente, renfermant un peu de fer, qui ne peut nuire à l'opération, ni l'influencer sensiblement, à cause de sa petite quantité. Peu à peu elle laisse déposer sur les parois du flacon une matière blanche, grenue, sur laquelle je reviendrai.

Action de la chaleur sur la dissolution.

Pour étudier l'action exercée par la chaleur sur ma dissolution, j'ai pris une cornue en verre, munie d'une tubulure, dans laquelle je passai un tube renfermant du mercure. C'est dans ce mercure, placé au milieu de la masse en ébullition, que plongeait un thermomètre centigrade. On avait soin d'agiter le mercure lorsqu'on voulait prendre la température, et on élevait très peu la colonne du thermomètre au dessus de la surface du li-

quide. A la cornue était adaptée une alonge qui conduisait la vapeur dans un ballon à trois pointes, dont l'une amenait le liquide condensé dans un flacon à robinet, et l'autre supérieure conduisait la vapeur non condensée dans un flacon de Wolf refroidi avec de la glace, et de là sur une cuve à eau.

On faisait arriver un courant continu d'eau froide sur l'alonge et le ballon, et on retirait fréquemment les produits du flacon à robinet.

Voici les résultats de trois expériences. Je les décrirai d'abord avec détail, puis je les résumerai dans un tableau pour en tirer quelques conséquences.

Première expérience.

Les températures indiquées étant celles que possédait la masse liquide au moment où on retirait le liquide distillé, ce dernier a été produit à une température moindre. Ce fait est important à constater.

T. 71° centigr., on obtient de l'alcool.
90° le liquide bout. Alcool à 0,92 de l'alcoomètre de Gay-Lussac.

95°	alcool	0,93
104°	id.	0,93
108°	id.	0,92
120°	id.	0,91
130°	id.	0,90

L'alcool est déjà éthéré d'une manière sensible, quoique très peu; il est affecté en outre d'une odeur empyreumatique désagréable.

150° alcool avec beaucoup d'éther.
162° id.
182° alcool, éther et beaucoup d'eau; l'éther est dissous dans l'alcool.

200°. On voit l'huile douce ruisseler sur l'eau qui l'entraîne; elle est trop apparente pour ne pas s'être formée beaucoup plus tôt. Ce degré de l'apparition de l'huile douce est trop élevé; je ne connaissais pas encore suffisamment le moyen de la reconnaître, et il est difficile de la trouver dans l'éther qui la dissout très facilement.

220°. La masse se boursouffle, et il faut bien ménager le feu pour que le liquide ne passe pas dans l'alonge.

250°. Il ne passe plus que de l'eau et de l'acide hydrochlorique.

On recueille le produit qui contient de l'huile douce, surnageant une eau fortement chargée d'acide hydrochlorique. A cette époque le chlorure de zinc est loin d'être entièrement privé d'eau. A différentes époques de l'opération j'ai remarqué un grand dégagement de gaz, que j'ai reconnu, à sa combustibilité et à son action sur le chlore, être de l'hydrogène carboné. J'ai dû examiner avec le plus grand soin la cause de ce fait, et rechercher s'il était inhérent à l'opération. J'ai reconnu alors, dans le cours des trois expériences, qu'il était dû à deux causes : à des variations plus ou moins inégales de température, et à la décomposition du liquide sur les parois du vase, décomposition qui avait lieu aussi pour les gouttes d'huile qui tombaient dans la masse en fusion, et se décomposaient en se charbonnant. En évitant autant que possible la première cause d'erreur, le dégagement est à

peu près nul, comme je m'en suis assuré dans la dernière opération. Dans d'autres recherches, je tâcherai de me mettre à l'abri de la seconde cause d'altération de mes produits, en chauffant le dôme de la cornue, comme l'indique M. Robiquet (1). Il me paraît bien certain maintenant que l'hydrogène carboné est accidentel, et provient de la décomposition d'une partie d'éther, ou mieux d'huile douce, due à une action brusque de la chaleur.

A la suite de ce travail, on a distillé les produits éthérés; on a obtenu un liquide qui, desséché sur le chlorure de calcium et purifié par la potasse, offre toutes les propriétés de l'éther sulfurique. Il est très peu soluble dans l'eau qu'il surnage, soluble dans l'alcool; son odeur est celle de l'éther ordinaire; il en est de même de son point d'ébullition et de sa densité, que j'ai trouvés être ceux qu'on indique. Il brûle de la même manière, avec une flamme très belle, et qui reçue sur une soucoupe de porcelaine y laisse déposer un peu de charbon.

Il m'est bien démontré maintenant que le baron de Bormes s'est trompé, et qu'il a pris pour de l'éther marin ou hydrochlorique le véritable monohydrate d'hydrogène carboné.

Je n'en dirai pas autant de ceux qui, comme lui, se sont occupés de l'action des muriates sur l'alcool. Je pense qu'ils ont dû trouver dans plusieurs cas de l'éther hydrochlorique, qui me paraît devoir être produit, non par leur acide en excès, mais par celui qui provient de

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. XXIV, p. 325.

la décomposition des chlorures, lorsque celle-ci a lieu à une température peu élevée. Je suis persuadé, en outre, que la présence de l'acide hydrochlorique modifie beaucoup la température à laquelle l'alcool se transforme en éther. J'ai été, je l'avoue, bien surpris dans une expérience de voir l'acide hydrochlorique distiller avec de l'éther sans que j'aie jamais pu reconnaître ni dans le gaz, ni dans le liquide éthéré, la présence sensible de l'éther hydrochlorique, quoique cependant il aurait dû s'y dissoudre s'il avait existé, même en petite quantité. Il est possible, et je donnerai cela comme une simple conjecture, que la température où le chlorure de zinc décompose l'eau soit déjà trop élevée pour que l'acide hydrochlorique pût réagir sur l'alcool. Dans une préparation d'éther hydrochlorique à laquelle j'attachais alors peu d'importance, j'ai opéré sur deux litres environ d'acide très pur et d'alcool, j'obtins une très grande quantité d'éther hydrochlorique, et en évaporant à siccité je n'ai jamais vu la température s'élever au delà de 100°. Bien que cette expérience tende à appuyer l'opinion que je viens d'émettre, je ne m'y arrêterai pas pour le moment parce qu'elle n'est pas assez précise, et que seule elle ne suffit pas pour entraîner conviction.

Dans les travaux que je vais entreprendre pour me procurer de l'huile douce en quantité suffisante pour l'étudier, je ferai tous mes efforts dans la recherche de l'éther hydrochlorique, et plus tard dans l'étude des causes de la formation de l'éther composé, j'examinerai de nouveau la température à laquelle l'alcool se transforme en éther sous l'influence de l'acide hydrochlorique, ainsi qu'une huile essentielle qui trouble l'eau, que dans cette

opération les gaz sont obligés de traverser, et dont je n'ai encore pu recueillir que quelques gouttes.

Deuxième expérience.

Dans cette seconde expérience la dissolution alcoolique était plus étendue que dans la première, de sorte que son point d'ébullition se trouve très bas :

T. 50	alcool.	Cartier.
100	alcool.	38 $\frac{1}{2}$.
100-105	alcool.	38 $\frac{1}{4}$.
110	*Id.*	38.
120	*Id.*	37 $\frac{1}{2}$.

La liqueur ayant beaucoup diminué de volume on arrête l'opération pour ajouter une nouvelle quantité de liquide très concentré. Cette dissolution entra en ébullition à peu près vers 130° et donna de suite de l'éther. Voici le tableau des opérations :

130°	alcool éthéré.
135	*Id.*
144	plus éthéré.
150	*Id.*
152	éther, eau et très peu d'alcool.
160	On aperçoit déjà des gouttes

d'huile qui à la lumière apparaissent comme des points brillans très petits sur les gouttes liquides condensées. Le liquide fut alors enlevé et essayé. On obtint de l'éther, beaucoup d'eau et peu d'alcool. Dans un tube éprouvette gradué on obtint la moitié du volume d'éther, c'est-à-dire qu'en agitant un volume d'éther avec

un volume d'eau il surnageait un volume d'éther égal à la moitié du volume essayé.

170°. Eau et éther surnageant. On obtient $\frac{1}{4}$ d'éther dans le tube gradué. La masse commence à se boursouffler, il se dégage beaucoup de gaz dû à des variations dans la température. Le mélange imparfait des deux dissolutions a une grande influence sur ce phénomène. La température a été mal distribuée dans la masse liquide.

178°. Des gouttes de liquide condensé tombant sur les bords du liquide se carbonisent et donnent naissance à un violent dégagement de gaz lié intimement à leur altération. La masse écume beaucoup; on retire le feu, la température tombe à 175, et le liquide retiré donne la moitié de son volume d'éther.

185°. Ether et eau, $\frac{1}{3}$ d'éther.

190°. L'huile apparaît en plus grande quantité, la température marche trop rapidement; je suis obligé d'ôter du feu pour empêcher la liqueur de sortir de la cornue: toutes ces variations de chaleur sont marquées par un dégagement de gaz.

200°. On retire un flacon contenant de l'eau et une couche d'huile légèrement éthérée.

On arrête l'opération.

On chauffe le lendemain la masse desséchée; au moment où elle commence à fondre on aperçoit un grand dégagement de gaz.

220°. On enlève le liquide et on obtient de l'eau au dessus de laquelle est une couche d'huile.

222°. La masse trop chauffée se boursouffle et passe dans l'alonge.

J'ai beaucoup insisté sur cette opération; je suis en-

tré peut-être dans trop de détails, mais la question qui m'occupe ici est tellement difficile qu'il ne faut négliger aucun moyen d'arriver à la vérité.

Cette opération, reprise à différentes époques et soumise à une discontinuité qui m'a paru nuisible, m'a suffisamment indiqué que le dégagement de l'hydrogène carboné était dû à une mauvaise direction et administration de la chaleur.

J'ai remarqué en outre, en fractionnant les produits, un flacon où l'huile était presque incolore et d'une odeur beaucoup plus agréable que dans les autres, ce qui me fit penser que le produit huileux obtenu dans ces opérations n'était pas simple, mais composé de plusieurs principes dont l'un était dû à la décomposition de l'alcool par le chlorure de zinc, et l'autre un composé goudronné empyreumatique, résultant de la décomposition du premier dans lequel il était soluble, et qu'il était nécessaire d'éviter autant que possible sa formation.

Dans cette opération je reconnus encore comme précédemment que l'éther était de l'éther hydratique.

Le chlorure passé dans l'alonge fut soumis de nouveau à l'action de la chaleur par parties. Pour cela je l'ai dissout dans l'eau, j'ai obtenu un produit que je n'ai pas encore examiné et qui surnageait la liqueur. Celle-ci soumise à la distillation ne donna que de l'eau chargée d'acide hydrochlorique et ayant une odeur empyreumatique, mais aucune trace d'éther ni d'alcool qui paraissent alors ne plus exister dans la liqueur à la température où on a cessé l'opération.

Le résidu m'a paru être un oxichlorure de zinc abondant et très blanc, ayant un aspect cristallin.

Je me propose d'étudier ces divers produits, de saisir l'action à différentes époques de l'opération afin de m'assurer à quel état se trouve l'hydrogène carboné aux diverses températures par lesquelles passe la dissolution. Je remettrai tous ces travaux importans pour la théorie jusqu'au moment où j'aurai achevé l'étude complète de l'huile douce.

Connaissant mieux la marche que je devais suivre et les précautions qu'il fallait prendre pour arriver à des résultats bien définis, j'ai recommencé une expérience qui a duré plus de trente heures, et dans laquelle j'ai conduit le feu avec le plus grand ménagement. Après avoir examiné les produits, j'ai obtenu les résultats suivans :

100°	on aperçoit des stries dans l'alonge.	
120	le liquide est en pleine ébullition.	
130	alcool légèrement éthéré ; traces d'acide hydrochlorique.	D = 0,87 +
135	alcool plus éthéré. plus d'acide hydrochlorique.	D = 0,86 —
140	éther croissant, alcool. acide hydrochlorique croissant.	D = 0,86 —
143	*Id.*	D = 0,86 —
150	*Id.* précipité abondant par le nitrate d'argent.	D = 0,86 +
150	le flacon renferme beaucoup d'éther dissout dans l'alcool.	D = 0,85 +
155	éther croissant	D = 0,85 +

La température baisse un moment et on arrive de nouveau à

150° Deux couches égales d'éther et d'eau, et le liquide renferme toujours de l'acide hydrochlorique.

155° On aperçoit déjà des points brillans sur le liquide, ce qui indique l'apparition de l'huile. Deux couches d'éther et d'eau. Le liquide est jaunâtre, ce qui indique un principe empyreumatique, ce qui est parfaitement d'accord avec ce que j'ai dit précédemment et la variation de température observée plus haut.

165° Eau et éther encore coloré en jaune.

175° Deux couches incolores; la couche colorée est fortement chargée d'huile douce dont elle possède complétement l'odeur.

186° Deux couches : la couche éthérée forme le quart de la masse totale du liquide.

190° Couche d'eau et d'huile légèrement éthérée et jaunâtre ; l'huile possède une belle couleur d'huile d'olive.

200° La couche qui surnage l'eau est, comme la précédente, légèrement jaunâtre.

L'huile douce n'apparaissait qu'en petite quantité ; la masse ne s'était pas soulevée ; on a laissé le feu s'éteindre. Le lendemain on a retiré un flacon renfermant une eau fortement acidulée et une légère couche d'huile qui paraissait plus visqueuse que la précédente.

Pendant toute cette opération on n'a observé aucun dégagement de gaz, sinon aux températures dont nous avons signalé les variations, et la quantité qu'on en a obtenue était très faible ; une partie provenait de la décomposition de quelques gouttes de liquide qui tombaient dans la masse.

Les deux expériences précédentes semblent démon-

trer que le gaz hydrogène est accidentel, et qu'il sera facile de prévenir sa formation au moyen de précautions convenables. Pour empêcher la condensation du liquide dans le dôme de la cornue, j'emploierai le procédé indiqué par M. Robiquet, et qui consiste à entourer celle-ci d'un grillage en fil de fer chargé de charbon. Enfin, pour éviter les variations trop brusques de température, il serait nécessaire d'opérer dans de l'huile. On pourrait contrôler par les températures extérieures les températures intérieures qui, malgré mes soins, doivent être un peu trop faibles.

Quoique la grande quantité de matière sur laquelle je suis obligé d'opérer, ne m'ait pas permis jusqu'ici d'employer ce moyen, je ferai tous mes efforts pour y parvenir dans une nouvelle expérience, et lorsque j'aurai convenablement étudié la nature de l'huile qu'on obtient dans ces opérations, travail auquel je vais me livrer maintenant.

Les faits précédens, consignés dans le tableau ci-joint où on voit la marche des produits pour des températures très rapprochées, nous conduisent aux conséquences suivantes :

1° L'alcool traité par le chlorure de zinc se transforme en éther hydratique et en eau à une température moindre que 130° centigrades. La quantité d'éther va en diminuant, tandis que la quantité d'eau va en augmentant jusqu'au moment où les gouttes d'huile apparaissent.

2° A une température qui se trouve entre 155 et 160°, l'huile douce commence à se former, et continue jusqu'à 220° à peu près. Cette production est liée à celle d'une quantité d'eau bien supérieure en volume à celle de

l'huile, et cette dernière va en diminuant ; l'eau augmente au contraire.

3° La masse de chlorure reste à l'état d'hydrate et mêlée d'oxide de zinc.

4° Il se dégage pendant presque toute l'opération de l'acide hydrochlorique, dont la quantité va sans cesse en croissant.

Observation.

Je ne pense pas qu'on puisse dès ce moment tirer des expériences précédentes des conséquences favorables aux diverses théories des éthers. Cependant il résulte de ce travail un rapport remarquable entre les températures que j'ai trouvées pour le moment où commence l'éthérification et celles que M. Liebig a indiquées : c'est le seul point que je mettrai en évidence.

TABLEAU DES TROIS EXPÉRIENCES.

TEMPÉRATURES CENTIGRADES.	1re Expérience. PRODUITS.	ARÉOMÈTRE CARTIER.	ALCOOMÈTRE CENTIGRADE.	2e Expérience. PRODUITS.	ARÉOMÈTRE T = 19°.	3e Expérience.	DENSITÉ T = 10°.
50°				Alcool.			
71	Alcool.						
90	Id.	38	0,92				
95	Id.	37	0,93				
100	Id.			Id.	38 ½		
104	Id.	37	0,93	Id.	38 ½		
108	Id.		0,92				
110				Id.	38	On aperçoit des stries dans l'alonge.	
120	Id.		0,91	Id.	37 ½	Le liquide bout.	
130	Alcool éthéré.		0,90	Alcool éthéré.		Alcool éthéré.	0,86 + (1)
135				Id.		Alcool plus éthéré.	0,86 —
140						Id.	0,86 — —
143						Id.	0,86 — — —
144				Id. plus éthéré.			0,87 +
150	Alcool avec beaucoup d'éther.			Id.		Id.	0,85 +

(1) Le signe + indique que la densité est prise trop forte.

Températures centigrades.	1re Expérience. Produits.	Aréomètre Cartier.	Alcoomètre centigrade.	2e Expérience. Produits.	Aréomètre T = 19°.	3e Expérience.	Densité T = 10°.
152°				Ether, eau, alcool.			
165						Alcool plus éthéré.	0,85 ++
160				Huile, $\frac{1}{2}$ éther, alcool, eau.			
162	Alcool avec beaucoup d'éther.					Eau, éther et huile douce.	
165						Id.	
170				Eau et $\frac{3}{4}$ éther.			
175						Beaucoup d'eau, éth. et huile.	
178				Eau et $\frac{1}{2}$ éther.			
182	Eau, éther.						
185				Eau, $\frac{1}{3}$ éther.		La quantité d'huile augmente.	
190				Eau, éth., huile.		Eau et huile douce.	
200	Ether et huile.					Eau et moins d'huile douce.	
215				Eau et huile.		Id.	
220				Id.			

Constitution et propriétés de l'huile douce obtenue par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool.

Cette huile est un mélange de deux substances bien distinctes : l'une très volatile et l'autre fixe. On peut même les obtenir séparément en distillant la dissolution alcoolique de chlorure de zinc, et fractionnant convenablement les produits. L'huile volatile arrive la première, et manifeste déjà sa présence vers 160° environ.

Pour les obtenir pures, j'ai lavé à grande eau l'huile douce, et je l'ai mise en contact avec du chlorure de calcium ; après un certain temps je l'ai décantée et fait digérer avec de la chaux vive pour absorber les traces d'acide qu'elle pourrait renfermer. Après l'avoir soutirée, je l'ai soumise à la distillation au bain-marie, en ayant soin de laisser monter graduellement la température et de la maintenir dans le même état pendant tout le temps que le liquide paraissait se vaporiser. Les premières parties qu'on recueille sont très pures. Il faut fractionner encore les produits, car on obtient bien vite un mélange des deux huiles. Lorsqu'on n'obtient aucun produit par la distillation à 100° dans l'eau, on prend un bain d'huile, et les derniers résultats qu'on obtient près du point d'ébullition de l'huile certifient le produit fixe.

Huile volatile. Elle est incolore, son odeur assez agréable rappelle un peu celle de l'essence de menthe. Placée sur la main, elle se volatilise entièrement ; répandue sur du papier, elle disparaît sans laisser aucune trace ; c'est un moyen de reconnaître sa pureté ; je n'ai pas encore déterminé exactement son point d'ébullition

qui est au dessous de 100°. Ce liquide est moins dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, sans action sur l'acide sulfurique concentré. Avec cet acide on peut facilement déterminer sa pureté; car il se colore aussitôt qu'on ajoute à l'huile volatile des traces du liquide fixe. Elle ne se congèle pas à 25°.

En le soumettant à l'analyse, on a obtenu :

Matière.	Eau.	Acide carboniq.	Carbone.	Hydrogène.
0gr,333	0,473	1,017	84,5	15,7
0gr,362	0,372	0,802	84,7	15,7
		Moyenne	84,6	15,7

Densité de sa vapeur.

Excès de poids............	0gr,401
Température de l'air........	18° centigr.
Température de la vapeur...	208°
Volume du ballon.........	278cc,5
Pression barométrique......	0m,765
Air resté.................	32 cent. cubes.
Densité........	4,20

Deuxième opération.

Excès de poids............	0gr,395
Température de l'air.......	18° centigr.
Température de la vapeur...	180°
Volume du ballon.........	261 cent. cubes.
Pression barométrique......	0m,763
Air resté.................	38 cent. cubes.
Densité........	3,73

La densité moyenne = 3,965

Huile fixe. Ce liquide est légèrement coloré en jaune, sans odeur sensible; il tache le papier comme les huiles grasses, et se volatilise sans altération lorsqu'on le distille avec les précautions convenables. Son point d'ébullition, que je n'ai pas déterminé exactement, ne paraît pas différer sensiblement de celui de l'huile de colza.

L'huile fixe est insoluble dans l'eau, et moins dense que ce dernier liquide.

Mise en contact avec de l'acide sulfurique, elle le colore en noir sans subir cependant une très grande altération, car elle vient nager à la surface de l'acide coloré avec toutes ses propriétés primitives.

Lorsqu'on met de l'acide sulfurique concentré avec de l'huile volatile contenant de l'huile fixe, il prend des teintes plus ou moins foncées suivant la quantité du dernier liquide, et passe du rouge au brun. C'est un excellent moyen d'analyse. On a obtenu, en brûlant ce corps par l'oxide de cuivre, les résultats suivans :

Matière.	Acide carbonique.	Eau.	C.	H.
0,327	1,025	0,372	86,7	12,6
0,347	1,105	0,402	88,1	12,8
0,282	0,895	0,318	87,81	12,51
		Moyenne	87,53	12,63

Je n'ai pas encore déterminé la densité de la vapeur de ce dernier corps, et je crois nécessaire de soumettre les deux produits que je viens de signaler à des réactions nouvelles avant d'établir leur constitution atomique; cependant les analyses précédentes paraissent d'accord avec les formules suivantes :

Huile volatile....... $C^8 H^9$
Huile fixe.......... $C^8 H^7$

Il semble donc qu'à une certaine température la base de l'éther se transforme en deux produits complémentaires. Ce fait, qui serait très curieux et conforme aux lois de l'équilibre chimique, a besoin d'être confirmé par de nouvelles expériences, et dans un prochain travail je donnerai plus de détails sur les propriétés de ces substances et les causes de leur production.

Note de M. Dumas. — Chargé par l'Académie de l'examen du Mémoire qui précède, j'ai exécuté moi-même deux des analyses qui s'y trouvent rapportées, et les autres ont été faites dans mon laboratoire par M. Masson.

J'ai pensé que les chimistes français seraient curieux de confronter ces résultats avec ceux de M. Marchand, dont le travail récent vient confirmer les anciennes recherches de MM. Hennel et Sérullas, et se trouve par là en contradiction avec les analyses de M. Masson.

Un examen plus complet des huiles douces du vin de diverses sources devient donc indispensable.

De l'Action de l'Acide Sulfurique sur l'Alcool, et des Produits qui en dérivent ;

PAR RICHARD-FÉLIX MARCHAND.

(Journal d'Erdmann, t. XIV, p. 1.)

Beaucoup de chimistes distingués ont étudié l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool et les produits qui en dérivent. Nous citerons particulièrement les travaux de MM. Th. de Saussure, Sérullas, Hennel, Dumas et Boullay, Magnus, Liebig et Mitscherlich. Ce sujet de recherches n'est cependant nullement épuisé. Parmi les savans que nous venons de citer, les uns se sont particulièrement occupés de la formation et de la composition de l'acide sulfurique, les autres ont dirigé principalement leur attention sur la formation de l'éther et sur l'explication des procédés de sa préparation. L'huile du vin n'a été jusqu'à présent examinée que par MM. Sérullas et Hennel. Leurs résultats ont été généralement adoptés, et néanmoins ils paraissent réclamer une révision rigoureuse.

Les recherches sur l'acide sulfovinique et les sulfovinates, recherches dont j'ai déjà rendu compte dans une autre occasion, ont une liaison si intime avec l'objet de ce travail, qu'il était indispensable de chercher à approfondir cette étude. Je vais rendre compte dans ce mémoire du peu que j'ai découvert et des résultats que je juge de nature à fixer le plus l'attention des chimistes.

D'abord, je dois prévenir que je passerai ici sous silence l'action de l'*acide sulfurique anhydre* sur l'alcool et l'éther; je trouverai par la suite l'occasion d'y revenir. L'auteur de la découverte de l'acide éthionique se livre en ce moment à un examen approfondi de cette action, et qui aura pour résultat d'éclaircir les discussions contradictoires qui se sont élevées à ce sujet. J'attendrai la publication du travail de mon illustre ami avant de poursuivre mes recherches.

I. *Acide sulfovinique.*

Lorsqu'on mêle de l'acide sulfurique concentré (SO^3, H^2O) avec de l'alcool absolu, avec les précautions nécessaires pour empêcher que la liqueur ne s'échauffe, on obtient, comme on le sait, un mélange d'acide sulfovinique, d'acide sulfurique étendu et d'alcool non altéré, si ce dernier a été employé en excès, ou

$$2SO^3, 4H^2O + 2SO^3, C^4H^{10}O + H^2O + \text{alcool.}$$

Magnus (1) a prouvé, par des expériences éminemment exactes, que la moitié de l'acide sulfurique entre en combinaison pour former l'acide sulfovinique, tandis que l'autre moitié ne fait que fixer une quantité d'eau égale à celle qui y était primitivement contenue, et s'affaiblit par suite au point de ne pouvoir plus agir sur l'alcool en excès; c'est aussi pourquoi l'on retrouve dans le mélange de l'acide sulfurique et de l'alcool non altérés. A une époque où l'on croyait nécessaire d'admettre

(1) Annales de Poggendorff, t. XXVII, p. 374.

l'existence de l'alcool dans l'acide sulfovinique, Magnus chercha précisément dans cette circonstance une preuve en faveur de ses vues. Il reconnut avec beaucoup de sagacité l'exactitude de la formule écrite plus haut, et vit très bien que c'était $C^4 H^{10} O + H^2 O$ qui était combiné avec l'acide sulfurique. Chacun sait que cette formule représente l'alcool; par suite, rien ne paraissait mieux démontré que l'existence de l'alcool dans le nouvel acide qui avait pris naissance. Magnus se crut d'autant moins fondé à y supposer de l'éther, qu'il aurait fallu dans ce cas admettre la formation du composé $2\ S O^3,\ 5\ H^2 O$, lequel n'a aucune probabilité en faveur de son existence. Mais d'autre part, l'acide sulfovinique ne peut exister à l'état de liberté sans eau de combinaison, et la formule $2\ SO^3,\ C^4 H^{10} O + H^2 O$ représente en effet l'acide contenu dans le mélange. Nous ne connaissons que peu d'acides organiques qui puissent exister à l'état de liberté sans eau de combinaison. Pourquoi le supposer ici? Cette considération suffirait pour nous faire accueillir avec méfiance l'hypothèse de l'existence de l'alcool dans l'acide sulfovinique. Nous serions obligés de nous représenter le résultat du mélange de l'acide sulfurique et de l'alcool de la manière suivante :

$$2S\ O^3,\ 3H^2 O + 2S\ O^3,\ C^4 H^{12} H^2 O + H^2 O.$$

La combinaison $2\ S\ O^3,\ 3\ H^2\ O$ existe à la vérité et peut même être obtenue cristallisée; mais elle possède si peu de stabilité qu'elle doit tendre sans aucun doute à se transformer en $2\ S\ O^3,\ 4\ H^2\ O$. En effet, l'acide sulfurique concentré a complétement perdu la propriété de former *à froid* de l'acide sulfovinique avec l'alcool lors-

qu'il a été mêlé avec une quantité d'eau égale à celle qu'il contient déjà : de telle sorte que si l'on mêle de l'acide sulfurique concentré avec une quantité d'eau suffisante pour obtenir un acide tel que $2\,SO^3$, $3\,Aq$, on obtient précisément autant d'acide sulfovinique que si l'on n'avait employé que la moitié de l'acide primitif en n'y faisant aucune addition d'eau.

Cette manière de voir ne paraît pas pouvoir se concilier avec le fait suivant rapporté par Liebig (1), et que j'ai eu moi-même l'occasion d'observer, savoir : que le mélange d'alcool et d'acide sulfurique fournit plus d'acide sulfovinique lorsqu'on le chauffe avec un excès d'alcool, et que l'acide sulfurique même étendu, mêlé à l'alcool, peut donner lieu à la formation du nouvel acide lorsqu'on expose le mélange pendant un temps plus long à une température plus élevée. La même chose a naturellement lieu dans le cas d'un mélange d'acide sulfurique concentré et d'alcool ordinaire. Si la formation de l'acide sulfovinique ne tenait en effet qu'à une soustraction d'eau, il serait naturel de penser que la proportion du nouvel acide, non seulement ne doit pas augmenter par l'élévation de la température, mais qu'elle doit au contraire diminuer, vu sa tendance à se décomposer par la chaleur ; c'est même sur ce fait, on le sait, que repose la théorie de l'éthérification. On pourrait, à la vérité, admettre que l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau croît avec l'élévation de la température, de telle sorte qu'à 100° il y eût tendance à la production du composé $2\,SO^3$, $6\,H^2O$; tandis qu'à la température or-

(1) Liebig et Poggendorff; Dictionnaire, t. 1, p. 11.

dinaire il ne se formerait que 2 SO^3, 4 H^2O. Cette circonstance amènerait certainement une augmentation dans la production du nouvel acide ; mais ce qui prouve qu'il n'en est pas ainsi, c'est que par la chaleur on peut ramener 2 SO^3, 4 H^2O à l'état d'acide sulfurique ordinaire. Cependant, si l'on examine avec plus de soin la marche du phénomène, on reconnaît très facilement la cause de cette formation. Que l'on fasse, en effet, un mélange d'acide sulfurique concentré et d'alcool absolu, ce dernier étant en excès, et que l'on soumette ce mélange dans un appareil distillatoire durant plusieurs heures à une température de 100 à 110°, température inférieure à celle de la production de l'éther, et que l'on recueille soigneusement la liqueur distillée, on trouvera que celle-ci n'est point de l'alcool absolu, mais bien de l'alcool aqueux. Quoique l'alcool ait son point d'ébullition situé plus bas que celui de l'eau d'une manière notable, on ne peut cependant obtenir de l'alcool absolu par la distillation de l'alcool aqueux. Puisqu'il se condense dans un même temps de l'alcool et de l'eau, il est naturel que l'acide sulfurique (2 SO^3, 4 H^2O) se concentre et par suite acquière de nouveau la propriété de former de l'acide sulfovinique. Au reste, je n'ai guère trouvé ce procédé avantageux. Le mieux est de mêler l'alcool absolu et l'acide sulfurique dans des proportions telles, que la température ne s'élève pas au dessus de 60 à 70°.

Ce serait ici le lieu de m'arrêter sur la constitution de l'acide sulfovinique et de ses combinaisons. Mais comme il est nécessaire d'apprendre à les connaître plus exactement, je reviendrai plus tard sur ce sujet. Je suis en ce

moment activement occupé de cette étude, et j'espère pouvoir bientôt rendre un compte détaillé d'une opinion que je me bornerai pour le moment à mentionner brièvement.

L'acide sulfovinique, supposé anhydre, est formé de $2\ S\ O^3,\ C^4\ H^{10}\ O$; c'est-à-dire de 2 atomes d'acide sulfurique réel et de 1 atome d'une substance organique dont les élémens sont les mêmes que ceux de l'éther; on a conclu de cette composition qu'il y avait dans l'acide sulfovinique réel de l'éther et de l'acide sulfurique anhydre; on a même été plus loin, on a considéré l'acide sulfovinique comme un sel acide d'éther, et les sulfovinates comme des sels doubles : mais la constitution du composé basique d'acide sulfovinique et d'oxide de plomb s'accorde mal avec cette hypothèse; car on aurait ainsi un sel double dans lequel l'un des sels contiendrait deux fois plus de base que l'autre, la quantité d'acide restant d'ailleurs la même dans les deux sels. C'est ce qu'exprimerait la formule :

$$S\ O^3\ C^4\ H^{10}\ O + S\ O^3\ 2Pb\ O.$$

Il est surtout très difficile de se représenter l'acide sulfurique existant comme tel en combinaison avec l'éther; nous savons, en effet, que l'acide sulfurique précipite les sels solubles de baryte; ici, nous voyons un sel de baryte soluble, et nous y admettons cependant de l'acide sulfurique. Si l'affinité de l'éther pour l'acide sulfurique était assez puissante pour nous autoriser à croire qu'elle peut dominer celle de la baryte pour le même acide, nous pourrions admettre cette manière de voir. Mais comme nous voyons, au contraire, que l'affinité de

l'éther pour l'acide est tellement faible, qu'une élévation peu notable de température suffit pour défaire la combinaison, nous devons considérer l'hypothèse énoncée plus haut comme peu rationnelle : car nous n'aurions pas plus de motifs pour considérer l'acide sulfurique comme existant tout formé dans ce genre de combinaisons, que nous n'en aurions pour admettre l'existence de ce même acide dans la sulfamide. Je crois qu'il est plus plausible de supposer que le soufre existe dans l'acide sulfovinique, comme dans la sulfamide, à un état de combinaison inconnue avec la matière organique, et que cette combinaison tend à se transformer en alcool et en éther d'une part, tandis que de l'autre le soufre en se combinant avec l'oxigène donne naissance à de l'acide sulfurique. Nous pouvons très bien nous représenter cet acide de la manière suivante :

$$C^4\, H^{10}\, S^2 + O^7 \text{ (acide réel),}$$

et l'acide hydraté par

$$C^4\, H^{10}\, S^2 + O^7 + H^2\, O.$$

L'existence du mercaptan est d'un grand poids en faveur de cette opinion. Suivant cette manière de voir, l'acide éthionique (d'après la composition qu'on lui a attribuée jusqu'à présent) serait représenté par la formule :

$$C^4\, H^{10}\, S^2 + O^6.$$

Peut-être cette circonstance suffirait-elle pour expliquer comment il se fait que les sels de l'un de ces deux acides donnent par la fusion avec la potasse du sulfate de potasse, tandis que les sels formés par l'autre acide donnent dans les mêmes circonstances du sulfite de po-

tasse. Cependant, je ne crois pas que cette réaction, quoique assez vive et tranchée, eût suffi pour établir aussi bien la différence de constitution de ces deux acides, si l'analyse n'eût pas commencé par le faire.

On a cherché à se rendre compte de la constitution de l'acide sulfovinique par des considérations très simples en apparence. On a admis que l'acide sulfurique 4 ($S\,O^3$, $H^2\,O$) sépare de la substance organique $C^4\,H^{12}\,O^2$ un atome d'eau qui s'unit à l'acide sulfurique, qui demeure comme tel ; dans la réaction la portion d'acide 2 ($S\,O^3$, $H^2\,O$), qui réagit, perd son eau qui se porte sur l'autre portion ; en sorte que cette dernière se trouve unie à 5 atomes d'eau, et l'on a :

$$2S\,O^3,\ 5H^2\,O + 2S\,O^3\,C^4\,H^{10}\,O.$$

Mais attendu que le nouvel acide ne peut exister sans eau, il en reprend un atome, et l'on a :

$$2S\,O^3,\ 4H^2\,O + 2S\,O^3\,C^4\,H^{10}\,O + H^2\,O.$$

On voit qu'il y a un atome d'eau que l'on transporte de côté et d'autre, et que cette manière de voir n'est pas si simple qu'elle paraissait l'être au premier abord.

Il nous sera facile de trouver une explication plus simple. Représentons-nous de la manière suivante le mélange d'acide sulfurique et d'alcool :

$$2(S\,O^3,\ H^2\,O) + 2H^2\,O \qquad 2S\,O^3 + C^4\,H^{12}\,O^2.$$

Cette expression peut se décomposer en

$$2S\,O^3,\ 4H^2\,O + S^2\,O^6 + C^4\,H^{12}\,O^2.$$

$S^2\,O^6$ ou $2S\,O^3$ en réagissant sur $C^4\,H^{12}\,O^2$ donne :

$$S^2\,O^5 + C^4\,H^{10}\,O^2 + H^2\,O,$$

ou

$$C^4\ H^{10}\ S^2 + O^2 + H^2\ O.$$

Si nous considérons l'alcool comme étant analogue au mercaptan, à l'alkarsine et à l'huile essentielle d'amandes amères et que nous le représentions par

$$C^4\ H^{10}\ O^2 + H^2,$$

alors cette manière de voir acquiert encore plus de vraisemblance et de simplicité, et permet, en outre, un rapprochement avec l'acide sulfobenzique que nous aurions cherché vainement de toute autre manière.

De futures expériences faites dans cette voie nous apprendront si cette explication doit être admise ou rejetée.

II. *Ether.*

Lorsqu'on fait passer du gaz fluoborique dans de l'alcool, il se dépose de l'acide borique, et il se forme de l'acide hydrofluoborique et en même temps l'éther prend naissance. Le même résultat a lieu lorsqu'on fait passer dans de l'alcool un courant bien continu de gaz fluosilicique. Il se forme dans ce cas de la silice, de l'acide hydrofluosilicique et de l'éther. Si l'on distille du chlorure de zinc et du chloride d'étain avec de l'alcool, il se forme également de l'éther. La production de l'éther dans ces divers cas ne résulte, comme on le voit, que d'une soustraction d'eau.

Les choses se passent autrement lors de la production de l'éther par l'action des acides sulfurique, phosphorique, arsénique. Ici, la formation des acides sulfovinique, phosphorique, arséniovinique précède constamment celle

de l'éther. Les preuves de cette proposition ont été suffisamment développées par Liebig ; je ne les répéterai pas ici. Je rapporterai seulement une expérience dont la citation se trouvera ici à sa place. On sait que l'on avait supposé que l'alcool exposé à une température de 120 à 130° devait se défaire en eau et en éther sans qu'il fût nécessaire de faire intervenir l'action de l'acide sulfurique. En conséquence, je fis passer de la vapeur d'alcool à travers un tube de porcelaine rempli de fragmens de verre et maintenu à la température ci-dessus. J'ai reconnu que les vapeurs passaient sans altération, et qu'elles ne subissaient un commencement de décomposition qu'à la température du rouge sombre. Les produits obtenus furent alors, comme on pouvait le prévoir, de l'aldéhyde, des carbures d'hydrogène et de l'eau. Je crois donc que la théorie de l'éthérification telle que Liebig l'a présentée satisfait complétement aux conditions que l'on est en droit d'exiger d'une théorie chimique.

Huile de vin.

C'est vers l'étude de ce produit que j'ai le plus particulièrement dirigé mon attention. Il prend déjà naissance au moment où l'on opère le mélange de l'acide sulfurique avec l'alcool, en proportion assez faible à la vérité, mais suffisante cependant pour que le mélange se trouble par l'addition de l'eau. Cependant, il se dissout peu à peu dans l'eau, surtout lorsqu'elle est mêlée d'un peu d'alcool ; de sorte que l'on ne peut réussir à le séparer par ce moyen. Par la distillation, on ne peut se procurer cette substance qu'en quantité extrêmement faible. Mitscher-

lich admet qu'elle se forme pendant la distillation. D'après cela, il faudrait qu'elle se retrouvât en plus forte proportion dans le mélange échauffé, ce qui n'a pas lieu; ou bien qu'elle prît naissance par la réaction des produits pendant la distillation. Ces produits sont de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'alcool et de l'éther. Je les ai fait passer à travers un tube de porcelaine rempli de fragmens de verre et chauffé, sans obtenir cependant la moindre trace de cette huile. On se procure plus facilement cette substance par la distillation des sulfovinates desséchés, et notamment du sulfovinate basique de plomb. Liebig prescrit de mêler ces sels avec de la chaux vive et de distiller. J'ai trouvé que la proportion d'huile de vin est moindre dans ce cas que lorsqu'on supprime l'emploi de la chaux. Il se produit de l'alcool, de l'huile de vin et un produit très volatil qui avait échappé jusqu'à présent à l'attention des chimistes. Je n'ai pu me le procurer moi-même qu'en très faible quantité. Aussi ne puis-je donner à ce sujet que les renseignemens suivans, assez superficiels :

Recueillie dans un récipient refroidi à — 10° centi., cette substance se présente sous la forme d'un liquide léger, aussi limpide que l'eau et ayant une odeur tout-à-fait analogue à celle des choux aigris. Elle bout à + 30° environ, et peut être débarrassée par la distillation de l'alcool, de l'éther et de l'eau qu'elle contient, et avec lesquelles elle est nuisible en toutes proportions. Elle est facilement inflammable et brûle avec un flamme pâle; le potassium la décompose. J'appellerai cette substance *éthérol*. — Dix livres de sulfovinate de chaux ne

n'en ont pas fourni assez pour établir d'une manière certaine sa composition par l'analyse.

Dumas suppose que l'huile de vin n'est pas un produit bien défini (1), mais plutôt un mélange de plusieurs substances. J'ai préparé de l'huile de vin pure par la distillation d'une grande quantité de sulfovinate basique de plomb. Après l'avoir bien privée d'eau, je l'ai distillée, et j'ai opéré quatre analyses sur la matière ainsi distillée. En voici les résultats :

I. $0^{gr},432$ ont donné 0,5155 d'acide carbonique ; d'où carbone 33,01 pour cent.
$0^{gr},432$ ont donné 0,2455 d'eau ; d'où hydrogène 6,32.
$0^{gr},502$ ont donné 0,795 de sulfate de baryte ; d'où acide sulfurique 54,43.

II. $0^{gr},513$ ont donné 0,603 d'acide carbonique ; d'où carbone 33,22.
$0^{gr},513$ ont donné 0,28 d'eau ; d'où hydrogène 6,21.
$0^{gr},325$ ont donné 0,52 de sulfate de baryte ; d'où acide sulfurique 55,01.

III. $0^{gr},346$ ont donné 0,415 d'acide carbonique ; d'où carbone 33,16.
$0^{gr},346$ ont donné 0,193 d'eau ; d'où hydrogène 6,20.
$0^{gr},280$ ont donné 0,445 de sulfate de baryte ; d'où acide sulfurique 54,63.

---

(1) Le produit analysé par M. Dumas avait été préparé par la distillation d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, en observant les précautions indiquées par Sérullas et non point par les sulfovinates.

IV. $0^{gr},425$ ont donné 0,5112 d'acide carbonique ; d'où carbone 33,23.

$0^{gr},425$ ont donné 0,23675 d'eau ; d'où hydrogène 6,19.

$0^{gr},311$ ont donné 0,495 de sulfate de baryte ; d'où acide sulfurique 54,71.

On déduit de là la composition suivante :

	I.	II.	III.	IV.
Acide sulfurique	54,43	55,01	54,63	54,71
Carbone.......	33,01	33,22	33,16	33,23
Hydrogène.....	6,32	6,21	6,20	6,19
Oxigène.......	6,24	5,56	6,01	5,97
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ces quatre analyses s'accordent si bien avec la formule

$$2S\,O^3,\ C^8\,H^{18}\,O,$$

et diffèrent si peu entre elles, que je ne saurais douter de l'existence de ce produit comme une substance particulière et bien définie. La composition théorique donnerait

$2S\,O^3$.........	54,887
C^8.............	33,485
H^{18}...........	6,150
O.............	5,476
	100,000

formule qui peut se décomposer en

1 at. d'acide sulfovinique anhydre ($2S\,O^3\,C^4\,H^{10}\,O$) . .	1470,476	80,525
1 at. d'*éthérol* (huile de vin légère, liquide) ($C^4\,H^8$) . .	355,666	19,476
	1826,142	100,000

La décomposition que subit cette substance lorsqu'on l'étend d'eau et qu'on la chauffe, est connue : il se forme de l'acide sulfovinique et un sulfovinate s'il y a présence d'une base, et en outre une substance connue sous le nom d'huile du vin légère. On est encore dans l'incertitude relativement à la composition de ce dernier produit; car depuis l'examen que Sérullas en a fait, personne n'est revenu sur ce sujet, et les résultats obtenus n'ont pas la netteté à laquelle ce chimiste distingué nous avait habitués. On sait qu'il a remarqué que l'huile douce du vin, exposée à une basse température, se sépare en deux produits : l'un qui est cristallin, l'autre qui demeure liquide; le premier a été nommé *éthérine,* le second *éthérol.* Ce que nous avons désigné plus haut sous le nom d'éthérol est donc plutôt un mélange de ces deux substances.

Sérullas assigne à l'éthérol la composition suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^4	305,748	85,965	85,5
H^8	49,918	14,035	13,3
	355,666	100,000	98,8

Il a trouvé en outre que la composition de l'éthérine ne différait pas sensiblement de la précédente. — Hennel a trouvé :

Carbone.......	82,106
Hydrogène.....	13,444
	95,550

On remarque ici une perte de 4,45 ; l'analyse précédente présente aussi une perte. On peut l'attribuer à

plusieurs causes : 1° à une combustion incomplète ; 2° à l'existence d'une certaine proportion d'oxigène dans la matière ; 3° enfin à un mélange accidentel avec de l'eau. J'ai préparé par la distillation du sulfovinate basique de plomb de l'huile du vin, que j'ai fractionnée en 3 parties, et j'ai séparé de chacune d'elles l'éthérine et l'éthérol. Lorsqu'on n'opère pas sur des quantités un peu notables de matière, on court le risque de ne pas obtenir ces derniers produits purs. On les a desséchés avec soin dans le vide ; ils possédaient toutes les propriétés que Sérullas leur assigne ; cependant je n'ai pas pu me procurer de l'huile du vin d'une teinte verte. Cette circonstance était sans doute accidentelle dans le produit employé par Sérullas. La combustion par l'oxide de cuivre, exécutée avec beaucoup de soin, m'a donné les résultats suivans.

Analyse de l'éthérine (huile douce du vin concrète).

I. 0gr,684 ont donné 2,1215 d'acide carbonique ; d'où carbone 85,721 pour cent.

0gr,684 ont donné 0,881 d'eau ; d'où hydrogène 14,301.

II. 0gr,721 ont donné 2,23875 d'acide carbonique ; d'où carbone 85,862.

0gr,721 ont donné 0,918 d'eau ; d'où hydrogène 14,295.

III. 0gr,8045 ont donné 2,493 d'acide carbonique ; d'où carbone 85,682.

0gr,8045 ont donné 1,038 d'eau ; d'où hydrogène 14,310.

La composition de l'éthérine est donc :

	I.	II.	III.
Carbone	85,721	85,862	85,682
Hydrogène....	14,301	14,295	14,310
	100,022	100,157	99,992

Ces analyses s'accordent avec celles de Sérullas et avec la composition généralement admise et représentée par la formule $C^4 H^8$. En effet,

		Moyenne des expér.
C^4.........	85,965	85,755
H^8.........	14,035	14,402
	100,000	100,157

Les analyses de l'éthérol ont donné les résultats suivans.

Analyse de l'éthérol (huile douce du vin liquide).

I. 1gr,052 ont donné 3,2655 d'acide carbonique; d'où carbone 85,821 pour cent.

1gr,052 ont donné 1,336 d'eau; d'où hydrogène 14,122.

II. 0gr,965 ont donné 2,981 d'acide carbonique; d'où carbone 85,416.

0gr,965 ont donné 1,134 d'eau; d'où hydrogène 13,921.

III. 0gr,8505 ont donné 2,627 d'acide carbonique; d'où carbone 85,392.

0gr,8505 ont donné 1,104 d'eau; d'où hydrogène 14,416.

L'éthérol est donc formé de

	I.	II.	III.
Carbone........	85,821	85,416	85,392
Hydrogène......	14,122	13,921	14,416
	99,943	99,337	99,808

Cette substance retenait probablement encore une quantité insignifiante d'eau : je n'ai pas pu déterminer la densité de la vapeur de ces deux produits. Il suit de ce qui précède que ces deux substances sont formées de carbone et d'hydrogène dans les mêmes proportions. La détermination de la densité des vapeurs de ces deux substances aurait fixé les idées sur le genre d'isomérie qu'elles présentent.

Enfin j'ai analysé aussi le mélange de ces deux substances, tel qu'on l'obtient par la décomposition spontanée de l'huile du vin, et j'ai obtenu les résultats qui suivent :

0,1265 de matière ont donné 0,392 d'acide carbonique,
0,1644 d'eau.

ce qui donne

Carbone........	85,621
Hydrogène.....	14,438
	100,059

L'action de l'acide sulfurique sur ces deux produits m'a paru fort remarquable. Les faibles proportions de ces matières que j'ai pu me procurer à l'état de pureté, bien que j'aie opéré sur d'assez fortes masses, ne m'ont malheureusement pas permis de donner à mes recherches

l'extension que comporte une étude approfondie. Ces substances peuvent se mêler à froid avec l'acide sulfurique concentré sans éprouver de décomposition, et peuvent ensuite être séparées du mélange par l'eau. Mais si on les met en contact avec l'acide sulfurique anhydre, elles brunissent un peu, et il se dégage une odeur éthérée, tandis que l'acide sulfurique perd son état solide. Si l'on opère avec précaution, il ne se dégage pas d'acide sulfureux. En saturant la dissolution par le carbonate de baryte, on obtient un sel de baryte soluble qui brûle sur la feuille de platine avec une flamme brillante; la matière se tuméfie beaucoup, et laisse pour résidu du sulfate de baryte, avec un charbon difficile à incinérer. Par la fusion avec la potasse caustique, il se dégage de l'acide sulfureux et des gaz combustibles. La substance ne m'a pas paru susceptible de cristallisation. Il semblerait résulter des caractères précédens que le sel en question est identique avec l'iséthionate de baryte, découvert par Magnus. Lorsqu'on chauffe un mélange d'huile de vin et d'acide sulfurique ordinaire, il se forme également un acide composé, qui donne avec le baryte des sels solubles, que j'ai peu examinés jusqu'à présent.

IV. *Gaz oléfiant.*

Lorsqu'on élève la température du mélange propre à fournir l'éther au dessus de la température nécessaire pour obtenir ce produit, alors les phénomènes diffèrent beaucoup de ce qu'ils sont à 120°. En effet, à cette dernière température on recueille à la distillation de l'éther, de l'eau, et en outre de l'alcool; à 150° l'alcool disparaît,

et il ne passe que de l'éther et de l'eau. Les choses ne varient pas tant que le mélange n'a pas atteint une température de 160 à 165°. Il se produit alors des gaz permanens, parmi lesquels on distingue surtout le gaz oléfiant. Celui-ci est constamment mêlé d'acide carbonique et d'acide sulfureux. A 175° l'éther cesse de se produire, et le dégagement du gaz oléfiant continue d'une manière régulière; en même temps il passe à la distillation de l'huile de vin pesante et de l'eau; à la fin il reste un mélange d'acide sulfurique, de charbon et d'acide iséthionique; les quantités relatives de ces trois substances varient avec la température que l'on a employée et suivant la proportion d'alcool ajoutée pendant la durée de l'opération.

Dans la plupart des traités de chimie, il est dit que l'on obtient du charbon en résidu. Ceci pourrait facilement induire en erreur, et faire supposer qu'on obtient dans cette préparation du charbon pur, ce qui n'a pas lieu. Th. de Saussure avait déjà remarqué que ce résidu était d'une nature complexe; Hatchette, Proust, Chevreul et Gauthier ont examiné des substances tout-à-fait semblables. Il paraît que ce résidu est en effet une combinaison définie. Il est difficile de séparer cette substance de l'acide sulfurique dont elle est imprégnée; après plusieurs jours de lavage, l'eau de lavage n'a pas cessé d'être acide. On arrive facilement au même résultat et sans altérer la substance, en la faisant bouillir avec une lessive faible de potasse; par la distillation à feu nu, on obtient du soufre, de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide carbonique, de l'eau, de l'hydrogène carboné et une huile brune. Cette substance a laissé

après sa combustion un résidu de 17,3 pour o/o qui consistait en sulfate de chaux, sulfate de plomb, etc., provenant évidemment de l'impureté de l'acide sulfurique employé. Mon ami, le professeur Erdmann, a bien voulu analyser cette substance. Sa combustion par le chromate de plomb a donné, déduction faite des cendres, 75,5 de carbone pour 100, et 5,7 d'hydrogène.

Le dosage du soufre effectué en attaquant la matière par le chlorate de soude, a donné 6,744 de soufre. Déduisant 3,113 pour 100 de soufre provenant des cendres, il reste 3,631 (1). La composition de cette substance est donc en centièmes :

---

(1) J'ajouterai quelques détails relatifs à cette analyse :

La substance examinée avait été obtenue dans la préparation du gaz oléfiant par le mélange de 1 partie d'alcool et de 6 parties d'acide sulfurique du commerce. Après un lavage prolongé à l'eau chaude, elle commença à passer à travers les filtres, et l'eau de lavage se colora en brun. La matière colorante n'entre cependant pas en dissolution, mais se trouve seulement en suspension dans l'eau. La liqueur chauffée après addition de sel marin, laisse déposer de minces flocons noirs, et devient de nouveau incolore. Si l'on essaie de faire bouillir avec de l'eau la masse noire imprégnée d'acide, la même chose a lieu au moment où la plus grande partie de l'acide a été enlevée; la substance se trouve alors divisée en particules si ténues, que la liqueur ne s'éclaircit plus, et ne laisse pas déposer la matière en suspension, même après plusieurs jours de repos. L'addition du sel marin l'éclaircit très promptement. Après des digestions répétées dans de l'eau chaude tenant du sel marin en dissolution, la substance fut traitée à plusieurs reprises par l'alcool bouillant; ce dissolvant ne s'est emparé que d'une très faible quantité de matière colorante brune, qui, après l'évaporation de l'alcool, a présenté l'aspect d'une résine. Enfin on a repris par une dissolution étendue de potasse, qui ne s'est que faiblement colorée et n'a dissous que des traces de matière organique. Après le lavage et la dessiccation, la matière était sous la

Carbone..........	75,500
Hydrogène........	5,700
Soufre...........	3,631
Oxigène..........	15,169
	100,000

Ou

Carbone............	75,500
Hydrogène..........	5,700
Oxigène............	8,545
Acide sulfurique....	10,255
	100,000

---

forme d'une poudre complétement noire, d'une teinte riche. Après une longue exposition à l'air humide, elle n'avait nullement contracté la réaction acide. Le sulfure de carbone n'en dissolvait pas la moindre trace.

0,289 desséchés dans le vide et brûlés ensuite dans une petite capsule de platine ont donné 0,05 de résidu = 17,3 pour cent; il provenait de l'acide sulfurique employé, et consistait en sulfates. On l'a dissous dans l'acide nitrique. Le chlorure de baryum y a déterminé un précipité de sulfate de baryte pesant 0,07, ce qui correspond à 0,009 de soufre.

0,525 de la substance, correspondant à 0,434 de matière destructible au feu, furent brûlés par le chrômate de plomb. On avait eu soin de placer entre le tube à chlorure de calcium et le tube à potasse un petit tube contenant de l'oxide puce de plomb, afin d'absorber les vapeurs sulfureuses qui auraient pu se former. On a obtenu 0,223 d'eau, d'où hydrogène = 0,0247 et 1,187 d'acide carbonique, d'où carbone 0,328. Ces données établissent la composition donnée plus haut; le bioxide de plomb avait éprouvé une augmentation de poids égale à 0,016.

0,223 ont été chauffés dans un creuset de platine avec un excès de chlorate de soude, à l'effet de déterminer la teneur en soufre. La combustion a été assez tranquille. La masse fondue dissoute dans l'a-

Ces résultats répondent d'une manière assez satisfaisante à la formule C^{50} H^{45} O^4 SO^3. En effet,

		Trouvé.
C^{50}........	76,37	74,5
H^{45}........	5,61	5,7
O^4.........	8,01	
$S O^3$.......	10,01	

Les gaz qui se dégagent pendant la réaction sont, comme nous l'avons dit, de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique et du gaz oléfiant. Ce dernier et l'acide sulfureux s'y tiennent toujours dans les mêmes proportions relatives; le volume de l'acide carbonique varie entre le sixième et le tiers du volume du gaz oléfiant, suivant la température employée.

Lorsqu'on traite l'éther par l'acide sulfurique concentré, en portant le mélange à la température de 170°, les mêmes phénomènes ont encore lieu, et je crois pouvoir en conclure que, dans le cas précédent, c'est aussi l'éther naissant qui détermine ces réactions par son contact à chaud avec l'acide sulfurique, d'autant plus qu'il se forme dans les deux cas de l'acide iséthionique.

En résumant ce que nous avons dit jusqu'ici sur l'ac-

---

cide hydrochlorique a donné par le chlorure de baryum 0,110 de sulfate de baryte = 0,0151 de soufre = 6,744 pour cent, dont il faut déduire les 3,113 pour cent de soufre provenant des cendres.

Pour me convaincre de l'état de dessiccation de la substance analysée, j'en ai chauffé une partie à + 130° dans un bain de chlorure de calcium; ce ne fut qu'à 150° qu'elle commença à dégager de l'eau, qui fut suivie, à une température un peu plus élevée, des autres produits de la décomposition, soufre, etc.

(Note du professeur Erdmann.)

tion de l'acide sulfurique, nous pourrons, ce me semble, formuler les conclusions suivantes :

1° Lorsqu'on mêle de l'acide sulfurique ($SO^3 H^2 O$) avec de l'alcool à une basse température, il se fait de l'acide sulfovinique hydraté, que l'on peut considérer comme ainsi formé :

$$C^4 H^{10} S^2 + O^7 + H^2 O.$$

2° Si la température s'élève jusqu'à 120°, la destruction de l'acide sulfovinique donne naissance à l'éther ;

3° La température s'élève-t-elle jusqu'à 170°, alors l'éther est décomposé par l'acide sulfurique chaud, et il se dégage les produits gazeux dont nous avons fait mention, et dans les proportions énoncées ;

4° Par la distillation des sulfovinates, on obtient l'huile du vin ($2SO^3 C^4 H^{10} O + C^4 H^8$) qui résulte de l'union de l'acide sulfovinique réel avec deux carbures d'hydrogène isomériques entre eux et avec le gaz oléfiant ($C^4 H^8$).

(Traduit par M. Leblanc.)

Recherches sur la Salicine et les Produits qui en dérivent ;

Par M. R. Piria.

Il y a peu de substances en chimie dont l'étude ait si peu attiré l'attention des chimistes, que celle de la salicine. On sait que depuis sa découverte par M. Leroux,

MM. Pelouze et Jules Gay-Lussac ont fait connaître les résultats de l'analyse élémentaire de cette matière, et que, presque à la même époque, Braconnot constata quelques unes de ses propriétés. Je ne sache pas qu'elle ait été l'objet de recherches postérieures.

La difficulté avec laquelle la salicine entre en combinaison avec d'autres corps, a été probablement la cause de l'oubli dans lequel cette substance est restée jusqu'à l'époque où j'ai entrepris ce travail. Et en effet, un corps dont on ne peut déterminer le poids atomique à l'aide de combinaisons bien définies, était bien loin de faire espérer que son étude pût amener à des résultats importans.

J'ai été assez heureux de parvenir dès mon début à combiner la salicine avec l'oxide de plomb. L'analyse de cette combinaison me permit d'établir la formule de la salicine, soit à l'état libre, soit à l'état combiné. Ce premier pas m'encouragea à poursuivre mes recherches sur ce terrain que je croyais bien stérile d'abord, mais que bientôt j'ai reconnu comme très fécond en résultats nouveaux et intéressans. Je ne me flatte pas que ce travail soit suffisant pour compléter l'étude de la salicine; je suis persuadé au contraire que ce sujet est encore bien loin d'être épuisé. Le procédé long et dispendieux dont j'ai dû faire usage pour préparer l'hydrure de salicyle, à l'aide duquel on obtient les composés plus intéressans dont ce travail est l'objet, m'ayant empêché de préparer de grandes masses de produits, je n'ai pu faire de chacun une étude aussi complète que je l'aurais désiré suivant l'importance du sujet. Mais j'espère y revenir et de pouvoir combler quelques lacunes que je suis obligé de laisser dans le présent mémoire.

Je ne pourrais, sans manquer à un devoir de reconnaissance, passer sous silence combien je suis redevable à la bonté de M. Dumas, qui m'a permis d'exécuter ce long travail dans son laboratoire en m'aidant de ses conseils bienveillans.

Salicine à l'état libre.

Cette matière est blanche, cristallisée en paillettes, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, fusible au dessus de 100°; elle ne contient pas d'azote, et ne perd pas d'eau par l'action d'une température de 200 degrés. L'acide sulfurique lui communique une belle couleur rouge intense; l'action qu'exercent sur elle les acides faibles, les corps oxidans, le chlore, etc., sera décrite avec détail dans la suite du mémoire.

La composition élémentaire de la salicine a été déterminée par MM. Pelouze et Jules Gay-Lussac. D'après ces chimistes, la salicine est composée de

Carbone........	55,49
Hydrogène......	6,38
Oxigène........	38,13
	100,00

Les analyses que j'en ai faites s'accordent aussi bien qu'on peut le désirer avec celle-ci. En voici les résultats numériques :

	I.	II.	III.
Salicine employée.....	0,406	0,371	0,276
Eau................	0,233	0,214	0,160
Acide carbonique.....	0,817	0,738	0,554

D'après ces données, 100 parties de salicine renferment :

	I.	II.	III.
Carbone	55,68	55,04	55,54
Hydrogène ..	6,36	6,39	6,43
Oxigène	37,96	38,57	38,03
	100,00	100,00	100,00

Ce point établi, je passe immédiatement à la description des produits qui dérivent de l'action des différens corps sur la salicine ; et au premier rang je placerai les corps qui se produisent toutes les fois qu'on soumet la salicine à l'influence d'un corps oxidant dans des conditions particulières, leur histoire étant tout-à-fait indépendante de celle de la salicine.

A la fin du mémoire, je ne manquerai pas de me livrer à la discussion de quelques expériences, à l'aide desquelles je crois être parvenu à établir la formule de la salicine et le poids de son équivalent.

Action des corps oxidans.

L'action que quelques corps oxidans exercent sur la salicine, est sans contredit des plus remarquables que la chimie nous offre. L'examen des produits de cette réaction m'a conduit à des résultats tout-à-fait inattendus.

On savait d'après les expériences de Dœbereiner sur la production de l'acide formique, que la salicine, ainsi que le plus grand nombre des matières organiques connues, donne de l'acide formique et de l'acide carbonique lorsqu'on la traite par le peroxide de manganèse

et l'acide sulfurique étendu. De mon côté, j'ai obtenu le même résultat. Mais en faisant usage d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique comme agent d'oxidation, outre l'acide carbonique et l'acide formique qu'on obtient comme dans le cas précédent, il se produit une autre matière fort remarquable, qui a une très grande ressemblance avec les huiles essentielles. J'appelle ce corps *hydrure de salicyle* pour rappeler l'analogie intime qui existe entre lui et l'essence d'amandes amères que, d'après les belles recherches de MM. Liebig et Wœhler, la plupart des chimistes s'accordent à regarder comme l'hydrure d'un radical composé. Nous allons voir que l'hydrure de salicyle se comporte exactement de la même manière avec le plus grand nombre de corps, et j'ai été conduit par cela à envisager sa composition d'une manière analogue.

Salicyle.

C'est par cette dénomination que je désigne un corps jusqu'ici inconnu à l'état libre, et qui joue le rôle d'un corps simple dans ses combinaisons avec les différens corps. Comme le benzoïle, il forme des combinaisons bien définies avec l'hydrogène, l'oxigène, le chlore, le brôme, et en outre avec les métaux.

Le salicyle a pour formule $C^{28} H^{10} O^4$, et ses combinaisons se représentent toutes par un équivalent de salicyle uni à un équivalent d'un autre corps.

Le benzoïle étant composé de $C^{28} H^{10} O^2$, on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par de l'oxigène. On pourrait envisager le salicyle comme un

bioxide de benzoïle, ou bien ces deux radicaux comme deux différens degrés d'oxidation d'un carbure d'hydrogène qui aurait pour formule $C^{28} H^{10}$.

On sait, en effet, que M. Dumas a émis une hypothèse il y a quelques années, d'après laquelle le benzoïle et l'acide benzoïque anhydre étaient regardés comme deux oxides de ce carbure d'hydrogène hypothétique, qu'il appela benzogène. Le salicyle et l'acide salicylique seraient deux autres oxides du benzogène. Le benzogène forme par conséquent, d'après cette hypothèse, quatre combinaisons différentes avec l'oxigène; et sous ce rapport, il est comparable aux corps simples les mieux connus. Voici quelle serait la série de ces oxidations :

$C^{28} H^{10} + O^2$ benzoïle,
$C^{28} H^{10} + O^3$ acide benzoïque anhydre,
$C^{28} H^{10} + O^4$ salicyle,
$C^{28} H^{10} + O^5$ acide salicylique anhydre.

Hydrure de salicyle.

L'hydrure de salicyle brut se présente sous forme d'une huile colorée en rouge plus ou moins intense; son odeur aromatique et agréable ressemble un peu à celle de l'essence d'amandes amères; une simple distillation suffit pour la priver de sa couleur. L'huile distillée est tout-à-fait incolore; mais si on la laisse au contact de l'air ou bien dans des flacons mal bouchés, elle redevient rouge. Au reste, sauf la couleur, les autres propriétés de l'huile ne sont pas changées par le contact de l'air; sa saveur est brûlante et aromatique comme celle des huiles essentielles.

L'eau en dissout une quantité assez notable, et la solution aqueuse possède l'odeur et la saveur de l'huile elle-même. Elle est sans action sur le papier de tournesol; mise en contact avec les sels de peroxide de fer, elle y produit une teinte violette intense. Cette couleur, à l'abri du contact de l'air, ne subit aucun changement, mais par l'action de l'air ou d'un acide, elle devient d'un jaune sale. Les sels de protoxide de fer et de tout autre métal n'ont pas d'action sur une dissolution aqueuse d'hydrure de salicyle.

L'alcool et l'éther dissolvent l'hydrure de salicyle en toutes proportions; l'eau le précipite. Sa densité est de 1,1731 à la température de 13°,5; il bout à 196°,5 C. sous la pression de $0^m,760$.

L'hydrure de salicyle décompose les carbonates alcalins, même à froid. A l'aide d'une faible chaleur, la décomposition est très manifeste; l'hydrure est bientôt dissout, et l'acide carbonique se dégage.

Les alcalis caustiques mis en contact avec l'hydrure de salicyle, se combinent avec lui. La combinaison se fait avec dégagement de chaleur, et le composé qui en résulte se sépare du liquide alcalin si celui-ci était suffisamment concentré.

Le chlore et le brôme exercent sur l'hydrure de salicyle une réaction très énergique, accompagnée d'une grande élévation de température et d'un dégagement d'acide hydrochlorique ou hydrobromique. La matière tout entière est convertie en chlorure ou bromure de salicyle.

L'iode se dissout abondamment dans l'hydrure de salicyle, sans agir sur lui ni à froid, ni à chaud.

L'acide nitrique concentré l'attaque vivement, et le change d'abord en un corps jaune azoté, *nitrosalicide*, et ensuite dans un acide qui possède la composition et les principaux caractères de l'acide carbazotique. Ces deux produits seront décrits à part.

La méthode que j'ai reconnue la plus avantageuse pour obtenir l'hydrure de salicyle, est la suivante. On dissout dans une quantité d'eau convenable 4 parties de bichromate de potasse, et on y ajoute 3 parties d'acide sulfurique concentré ordinaire. D'un autre côté, on dispose une cornue tubulée, munie d'un récipient entouré d'eau froide; on introduit dans la cornue la quantité de salicine sur laquelle on veut opérer, avec 6 fois son poids d'eau, et on chauffe. Lorsque toute la salicine est dissoute et que la solution est près d'atteindre son point d'ébullition, on y verse par la tubulure de la cornue, et par petites portions à la fois, la dissolution du bichrômate et d'acide sulfurique. A chaque addition, il se manifeste une vive réaction : le mélange se colore en vert par la production du sulfate de chrôme; en même temps il distille une eau laiteuse qui tient l'hydrure en suspension. Par le repos, l'hydrure de salicyle se dépose au fond du récipient, d'où on peut le retirer avec une pipette.

Avant d'entrer dans les détails relatifs à la composition de l'hydrure de salicyle et de ses dérivés, je m'arrêterai encore un instant sur les circonstances qui accompagnent sa production.

On ne peut, en effet, s'empêcher d'être frappé de cette singulière différence qu'on remarque entre les produits que la salicine fournit sous l'influence des divers

corps oxidans. Ainsi que je l'ai dit déjà, traitée par l'acide sulfurique et le peroxide de manganèse, elle ne donne que de l'acide carbonique et formique. Il en est de même d'un mélange de peroxide de plomb et de d'acide sulfurique; tandis qu'en substituant le bichromate de potasse aux peroxides métalliques, les produits de la réaction sont tout autres.

Un examen attentif des conditions dans lesquelles la salicine se trouve placée dans les deux cas, conduit naturellement à se demander si la présence ou l'absence de l'acide libre pourrait être la cause qui modifie la nature des produits qui en dérivent. Lorsqu'en effet on traite la salicine par une dissolution de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique, tous les élémens de la réaction se trouvant dissous dans le même liquide, à mesure que le bichromate est attaqué il se produit de la potasse et de l'oxide de chrôme, qui, dans les proportions indiquées, se trouvent en quantité suffisante pour neutraliser l'acide sulfurique et même au delà. Il en résulte par conséquent du sulfate de potasse et du sulfate de chrôme, qui ne peuvent exercer aucune action sur la matière organique, et l'oxigène à l'état naissant peut être regardé comme le seul élément qui intervient dans la réaction. Au contraire, dans le cas où la salicine s'oxide sous l'influence des peroxides métalliques et de l'acide sulfurique, on conçoit parfaitement que, par l'insolubilité du peroxide employé, la réaction ne peut pas être, pour ainsi dire, instantanée, et la salicine se trouve pendant toute la durée de l'opération soumise à l'action simultanée de l'oxigène naissant et de l'acide libre qui, comme j'aurai l'occasion de le démontrer, la convertit en *sali-*

rétine et en sucre. Ces produits de la décomposition de la salicine, en s'oxidant à leur tour, donnent de l'acide carbonique et de l'acide formique. Ainsi, on peut s'expliquer cette différence d'action en admettant que dans le premier cas c'est la salicine qui s'oxide, et que dans l'autre, l'oxigène agit sur la salirétine et le sucre.

Voici les expériences sur lesquelles je me fonde pour déduire cette conclusion : 1° l'action que les acides libres exercent sur la salicine ; 2° je me suis assuré que la salirétine ne produit pas la moindre trace d'hydrure de salicyle lorsqu'on la traite par une dissolution de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique ; 3° si on distille un mélange de salicine, de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique, comme pour préparer l'hydrure, avec la précaution de mettre plus d'acide qu'il n'en faut pour former des composés neutres avec les produits de la décomposition du bichrômate, on obtient à peine quelques traces d'hydrure de salicyle et quelquefois pas du tout. En même temps, on aperçoit la salirétine produite surnager le liquide. A partir de cette époque, il est impossible d'obtenir la moindre quantité de produit.

L'hydrure de salicyle, ainsi que son nom l'indique, a une composition telle, qu'on peut l'envisager comme une combinaison de salicyle avec un équivalent d'hydrogène. La composition de celui-ci étant $C^{28} H^{10} O^4$, celle de l'hydrure devient $C^{28} H^{12} O^4$. J'en ai fait quatre analyses par la combustion avec l'oxide de cuivre sur des produits parfaitement anhydres. Pour avoir l'hydrure dans cet état, je l'ai d'abord rectifié sur le chlorure de calcium fondu pendant vingt-quatre heures. L'huile décantée a été distillée, et quand la moitié environ du

produit était passée, on a recueilli à part l'autre moitié. C'est sur cette dernière que j'ai fait les analyses suivantes :

	I.	II.	III.	IV.
Hydrure de salicyle...	0,445	0,474	0,409	0,361
Eau	0,195	0,209	0,180	0,165
Acide carbonique	1,117	1,185	»	0,906

Ces données, traduites en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.......	69,45	69,11	»	69,44
Hydrogène.....	4,86	4,89	4,88	5,07
Oxigène.......	25,69	26,00	»	25,49
	100,00	100,00	»	100,00

Le calcul donnerait :

C^{28}	1070,16	69,26
H^{12}	74,88	4,84
O^{4}	400,00	25,90
	1545,04	100,00

D'après cela, l'hydrure de salicyle est isomériqne avec l'acide benzoïque hydraté.

Pour savoir si, à l'état de vapeur, ces deux corps présenteraient une condensation différente, j'ai pris la densité de la vapeur par le procédé de M. Dumas. Voici les données de cette expérience :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur celui du ballon plein d'air	0gr,421
Volume du ballon en centim. cubes........	233
Température de la vapeur marquée par le thermomètre à mercure 230° C., correspond. à thermomètre à air.	225° du
Température atmosphérique	13°
Pression	0m,764
Air resté avec la vapeur..................	0,0

Densité de la vapeur ... 4,276

La densité que MM. Dumas et Mitscherlich, chacun de leur côté, ont trouvée pour la vapeur de l'acide benzoïque hydraté, est exactement la même que celle que je viens de trouver pour l'hydrure de salicyle. Dès lors, chaque volume de vapeur de ce dernier corps renferme :

7 vol.	vapeur de carbone......	= 2,9512
3	hydrogène	= 0,2064
1	oxigène	= 1,1026
	1 vol. hydrure de salicyle	= 4,2602

comme l'acide benzoïque cristallisé.

La chimie présente peu de cas d'une isomérie aussi parfaite, où deux matières tout-à-fait distinctes ont à la fois la même composition élémentaire, le même poids atomique et la même condensation de leurs élémens à l'état de vapeur. Nous allons voir aussi que les combinaisons qui résultent de l'union de l'hydrure de salicyle avec les bases ont la même composition que les benzoates correspondans supposés anhydres.

On sait que suivant l'une des théories la plus généralement reçue parmi les chimistes, l'acide benzoïque est regardé comme l'oxide d'un radical composé, le benzoyle. Cette manière d'envisager l'arrangement moléculaire de ses élémens, s'accorde admirablement avec l'ensemble de ses réactions, et explique la stabilité remarquable dont ce corps jouit sous l'influence des agens les plus énergiques. L'hydrure de salicyle, au contraire, éprouve de profondes altérations de la part d'un grand nombre de corps, d'où résultent des composés nouveaux, mais d'une composition bien définie et liées par des relations simples avec celle de l'hydrure de salicyle.

Celui-ci n'entre pas en combinaison directe avec d'autres corps. Le chlore, le brôme, les oxides métalliques, en agissant sur lui, enlèvent un équivalent d'hydrogène, et un équivalent de chlore, de brôme ou de métal entrant à sa place, s'ajoute aux autres élémens de l'hydrure. Dans l'hydrure de salicyle, il y a par conséquent un équivalent d'hydrogène qui peut être remplacé par un équivalent d'un autre corps, et une autre partie qui demeure toujours invariable et qui entre dans une foule de combinaisons. C'est cette dernière que j'ai regardée comme un radical composé analogue au benzoyle ou plutôt au cyanogène, et pour rappeler son origine, je l'ai appelé *salicyle*.

L'hydrure de salicyle serait une combinaison du salicyle avec un équivalent d'hydrogène, et aurait pour formule $C^{28} H^{10} O^4 + H^2$. Ce corps est un véritable hydracide à radical composé, comme l'acide hydrocyanique. Les oxides métalliques agissent sur lui exactement de la même manière. Un équivalent d'hydrogène de

l'hydrure enlève l'oxigène de l'oxide ; et il en résulte une combinaison du salicyle avec le métal. Maintenant, on conçoit pourquoi l'isomérie qui existe entre l'acide benzoïque et l'hydrure de salicyle se poursuit dans leurs combinaisons salines ; ou en d'autres termes, pourquoi les benzoates anhydres sont isomériques avec les salicylures métalliques correspondans $C^{28}\ H^{10}\ O^{3} + M\ O$ étant $= C^{28}\ H^{10}\ O^{4} + M$.

D'où il résulte que l'hydrure de salicyle est à l'acide benzoïque hydraté, ce que l'acide oxalique $C^{4}\ O^{4} + H^{2}$, dans la manière de voir de M. Dulong, est au même corps tel qu'il est considéré aujourd'hui, $C^{4}\ O^{3} + H^{2}\ O$.

Salicylures métalliques.

Salicylure de potassium. — On peut se procurer cette combinaison avec la plus grande facilité. Il suffit, pour cela, de mêler l'hydrure de salicyle avec une dissolution très concentrée de potasse marquant à peu près 45°. B. En agitant le mélange avec une baguette en verre, l'huile se prend en une masse jaune cristalline qui se sépare de la liqueur alcaline en excès. On l'exprime rapidement entre des doubles de papier brouillard, et on la dissout dans une petite quantité d'alcool anhydre, à chaud. Par le refroidissement de la solution, le salicylure cristallise en tables carrées d'une grande régularité.

Le salicylure de potassium est d'une belle couleur jaune d'or ; il est gras au toucher, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et doué d'une réaction alcaline. S'il est bien sec, il ne s'altère pas au contact de l'air ; mais à

l'état humide il commence dans l'espace de quelques minutes à se couvrir de taches vertes d'abord, et ensuite noires. Cette altération se communique bientôt à toute la masse qui finit par devenir noire comme le noir de fumée. J'aurai l'occasion de revenir plus tard sur la nature de cette altération.

L'acide carbonique n'altère point le salicylure de potassium, ni à l'état sec, ni à l'état humide. Mais le plus grand nombre des autres acides le décomposent en mettant l'hydrure de salicyle en liberté. Sa dissolution aqueuse est colorée en violet foncé par les sels de peroxide de fer, sans donner de précipité. Elle est précipitée en jaune par les sels de plomb, d'argent, de protoxide et de peroxide de mercure, de manganèse, de baryte, etc.

Le salicylure de potassium contient une certaine quantité d'eau de cristallisation dont on ne parvient pas à le priver sans le décomposer en partie. L'eau qui se dégage quand on chauffe le salicylure de potassium est toujours accompagnée d'un peu d'hydrure de salicyle. Cette circonstance m'a empêché de déterminer avec rigueur son eau de cristallisation.

Le salicylure de potassium à l'état anhydre doit être composé d'un équivalent de salicyle et d'un équivalent de métal. En effet, par double décomposition, il donne des salicylures insolubles qui ont cette composition, et la liqueur qui reste est parfaitement neutre au papier.

Salicylure d'ammonium. — En mettant l'hydrure de salicyle en contact avec l'ammoniaque concentrée, le tout se prend en une belle masse jaune, cristalline, peu soluble dans l'eau. En faisant arriver du gaz ammoniac sur l'hydrure, les mêmes phénomènes se manifestent.

Dans ce dernier cas, le salicylure d'ammonium se présente sous forme d'aiguilles jaunes. Ce composé, exposé dans le vide et même à l'air libre, se détruit avec la plus grande rapidité. Il se dégage de l'ammoniaque et l'huile est mise en liberté. C'est pour cette circonstance que je n'ai pas déterminé sa composition par l'analyse directe. Mais on pourrait la déduire d'après le volume de gaz ammoniac qui est absorbé par un poids connu d'hydrure.

Salicylure de barium. — On peut préparer ce sel par double décomposition en versant une dissolution de chlorure de barium dans une solution concentrée de salicylure de potassium. Le salicylure de barium se précipite en poudre cristalline d'une belle couleur jaune. Un autre procédé consiste à saturer à chaud une dissolution de baryte avec l'hydrure de salicyle; le salicylure de barium cristallise par le refroidissement de la liqueur en aiguilles jaunes. Il est peu soluble dans l'eau, surtout à froid.

I. 0,522 salicylure de barium ont donné 0,292 sulfate de baryte. D'un autre côté,

0,650 du même ont produit par la combustion 0,200 eau et 0,898 acide carbonique.

D'après ces données, ce sel est composé de

		Théorie.	Analyse.
C^{28}........	1070,16	40,93	41,15 (1)
H^{14}........	87,36	3,34	3,41
O^{6}........	600,00	22,96	32,57
Ba........	856,88	32,77	32,87
	2614,40	100,00	100,00

(1) La quantité de carbone donnée par l'analyse n'est que de 38,22,

D'après cette composition, le salicylure de barium renfermerait deux atomes d'eau de cristallisation. Pour m'en assurer d'une manière directe, j'ai déterminé la perte que le sel éprouve en le chauffant jusqu'à 160° dans un courant d'air sec au moyen de l'appareil à dessiccation de M. Liebig.

1,237 salicylure de barium, desséché comme il vient d'être dit, ont perdu 0,110. Ce qui donne pour cent :

		Théorie.	Analyse.
$C^{28} H^{10} O^4 + Ba =$	2389,44	91,4	91,2
$2Aq =$	224,96	8,6	8,8
	2614,40	100,0	100,0

Salicylure de cuivre. — Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à agiter l'hydrate de cuivre récemment précipité dans une dissolution d'hydrure de salicyle en excès. Dès que l'hydrate de cuivre rencontre la dissolution, sa couleur change et devient d'un beau vert pré. On jette sur un filtre la combinaison, on la lave avec un peu d'alcool, et on la dessèche au bain-marie. En cet état, le salicylure de cuivre se présente sous forme d'une poudre verte, très légère, d'une saveur cuivreuse et aromatique peu sensible, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. En le chauffant sur une lame de platine, au contact de l'air, il se dégage des vapeurs blanches abondantes, dont une partie, en se condensant sur les parties froides de la matière, forme un sublimé cristallin,

mais il faut ajouter à cette quantité celle qui est retenue par la baryte à l'état de carbonate. Cette dernière étant égale à 2,23, le total du carbone devient 41,15.

qui se compose de très petites paillettes douées d'un reflet irisé.

Un premier produit a donné pour

I. 0,326 matière, 0,082 oxide de cuivre.

0,466 du même ont produit 0,146 eau et 0,939 acide carbonique.

Voici les données analytiques d'un deuxième produit :

II. 0,310 matière ont laissé 0,079 oxide de cuivre.

0,466 matière ont donné 0,144 eau et 0,925 acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}.......	1070,16	55,50	55,75	54,94
H^{10}.......	62,40	3,24	3,47	3,42
O^{4}........	400,00	20,74	20,70	21,30
Cu	395,70	20,52	20,08	20,34
	1928,26	100,00	100,00	100,00

Acide salicylique ou oxide de salicyle.

Le seul procédé par lequel je sois parvenu à préparer ce corps, consiste à chauffer l'hydrure de salicyle avec un excès de potasse. Le mélange devient d'un rouge brun au commencement ; mais il arrive une époque où le tout se décolore presque en entier. En même temps il se dégage beaucoup de gaz hydrogène, comme cela arrive pour l'hydrure de benzoyle traité de la même manière. Dès que le dégagement de l'hydrogène est

cessé, on retire la masse du feu, on la dissout dans l'eau et on y verse de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès dans la liqueur. L'acide salicylique se précipite sur-le-champ en houppes cristallines qui ont toute l'apparence de l'acide benzoïque. En le dissolvant dans l'eau chaude, on l'obtient parfaitement blanc, et cristallisé par le refroidissement du liquide.

L'acide salicylique est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il est volatil sans décomposition, et on le sublime avec la plus grande facilité. Dans cet état, il cristallise en longues aiguilles et ressemble beaucoup à l'acide benzoïque sublimé.

Il a une saveur un peu douceâtre qui irrite la gorge, rougit avec énergie le papier tournesol, et décompose les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique.

L'acide sulfurique concentré, mis en contact de l'acide salicylique, ne l'altère pas à froid. A chaud, le mélange se noircit et il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide nitrique concentré n'altère pas l'acide salicylique à froid; mais à peine chauffe-t-on le mélange qu'il se manifeste une réaction très vive, accompagnée de dégagement de vapeurs intenses. La liqueur est fortement colorée en jaune au commencement, mais en peu de temps elle a une couleur jaune pâle. Evaporée à consistance sirupeuse, elle était presque incolore. Par le repos, elle a laissé déposer de petits cristaux jaunes, d'une saveur très amère. Leur dissolution aqueuse avait un ton de couleur beaucoup plus intense que la matière solide. Ce produit de l'action de l'acide nitrique sur l'acide sa-

licylique m'a paru identique avec l'acide que l'on obtient en traitant de la même manière l'hydrure de salicyle. Mais je n'en suis pas sûr. La petite quantité de matière sur laquelle j'ai opéré m'ayant empêché de décider ce point.

L'acide salicylique contient un atome d'eau dont on le prive en le combinant avec les bases. Sa formule est par conséquent $C^{28} H^{10} O^{5} + H^{2} O$. Voici du reste les résultats de l'analyse de ce corps :

I. 0,307 acide cristallisé donnent 0,122 eau et 0,678 acide carbonique.

II. 0,350 du même produisirent 0,140 eau et 0,775 acide carbonique.

Ce qui donne en centièmes :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}.......	1070,16	61,32	61,10	61,27
H^{12}.......	74,88	4,29	4,41	4,43
O^{6}.......	600,00	34,39	34,43	34,33
	1745,04	100,00	100,00	100,00

J'ai préparé le salicylate d'argent en faisant digérer l'ammoniaque avec l'acide salicylique à la chaleur de l'ébullition. Après que tout l'excès d'ammoniaque fut chassé, on précipita la liqueur par le nitrate d'argent neutre; le salicylate d'argent se précipita sous forme d'une poudre blanche insoluble. Après l'avoir broyé, on l'a séché au bain-marie. Voici les résultats de son analyse :

$0^{gr},420$ salicylate d'argent ont donné 0,079 d'eau, et 0,530 d'acide carbonique.

0,307 du même ont laissé 0,133 d'argent métallique. Ces données conduisent à la composition suivante :

		Théorie.	Analyse.
C^{28}.......	1070,16	34,70	34,91
H^{10}.......	62,40	2,02	2,09
O^5.......	500,00	16,22	16,43
Ag O....	1451,51	47,06	46,57
	3084,17	100,00	100,00

Altération du salicylure de potassium humide au contact de l'air, et acide mélanique.

J'ai eu déjà l'occasion de dire que lorsque l'on abandonne le salicylure de potassium un peu humide au contact de l'air, il s'altère promptement en se couvrant de taches qui sont d'abord vertes, et deviennent enfin tout-à-fait noires. Au bout de trois ou quatre jours, toute la masse est devenue noire. Si on fait l'expérience dans une éprouvette remplie d'oxigène, on voit le mercure monter à mesure que la réaction avance, et l'oxigène finit par disparaître entièrement sans qu'il se forme d'autre gaz. Dans un gaz qui ne contient pas d'oxigène, cette transformation n'a pas lieu. Elle est également nulle lorsque le gaz et la matière sont bien secs. Pour que la réaction se manifeste, il faut de temps en temps arroser la masse avec quelques gouttes d'eau.

Quand l'altération est achevée, la matière présente l'aspect d'une masse charbonneuse. En la traitant par l'eau à plusieurs reprises, il reste une poudre noire qui ressemble à du noir de fumée. Cette poudre est insipide,

insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et dans les dissolutions des alcalis caustiques. Les acides versés dans une dissolution alcaline de cette matière en précipitent la matière noire avec ses propriétés. Elle décompose les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique. Chauffée sur une lame de platine, elle brûle sans flamme et sans laisser de résidu. J'appelle cette matière *acide mélanique*, à cause de sa couleur. J'ai préparé le mélanate d'argent en faisant digérer l'ammoniaque sur un excès d'acide mélanique, et en précipitant la dissolution ammoniacale par le nitrate d'argent parfaitement neutre. Le mélanate d'argent se précipite sous forme d'un dépôt noir et pesant. C'est ce sel que j'ai analysé de préférence pour établir la composition de l'acide mélanique. Voici les nombres que j'ai obtenus :

0,500 mélanate d'argent ont donné 0,088 eau et 0,500 acide carbonique.

0,200 du même ont laissé 0,096 argent.

La composition du mélanate d'argent, calculée d'après ces données, s'accorde avec la formule $C^{20} H^8 O^5 + Ag O$.

On a en effet :

		Théorie.	
C^{20}	764,40	27,63	27,67
H^8	49,92	1,71	1,95
O^5	500,00	18,18	18,82
Ag O	1451,61	52,48	51,56
	2765,93	100,00	100,00

L'acide libre a donné

I. 0,350 matière, 0,127 eau et 0,722 acide carbonique.

II. 0,325 matière, 0,674 acide carbonique.

D'où l'on tire pour cent parties :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{20}	764,40	58,16	57,08	57,40
H^{8}.......	49,92	3,80	4,01	»
O^{5}	500,00	38,04	38,91	»
	1314,32	100,00	100,00	

Pour connaître ce qu'étaient devenus les autres élémens du salicylure de potassium, j'ai examiné la solution aqueuse provenant du traitement de la masse charbonneuse par l'eau.

Elle est parfaitement neutre au papier. Evaporée, elle laissa un résidu salin presque tout-à-fait blanc, déliquescent, qui, brûlé sur une lame de platine, donne du carbonate de potasse. Cette dissolution n'est pas précipitée, ni par les sels de chaux, ni par les sels de baryte, ni par l'acétate de plomb. Le nitrate d'argent et le protonitrate de mercure y occasionnent un précipité blanc, floconneux. D'après ces essais, il résulterait qu'elle contient de l'acétate de potasse. Pour écarter toute incertitude, j'ai mêlé une partie de cette dissolution avec de l'acide sulfurique en léger excès. Le mélange fut distillé jusqu'aux quatre-cinquièmes environ. La liqueur distillée avait une faible odeur de vinaigre; on y ajouta de l'hydrate de baryte en excès. L'excès de la baryte fut précipité par un courant d'acide carbonique. La solution, après avoir bouilli pendant quelques minutes, fut évaporée. Il resta une masse sa-

line qui avait tous les caractères de l'acétate de baryte. En traitant cette masse par l'acide sulfurique concentré, d'abondantes vapeurs d'acide acétique se sont dégagées.

De tout ce qui précède, il résulte que par l'altération du salicylure de potassium à l'air, il se produit de l'acide mélanique et de l'acétate de potasse. D'un autre côté, puisque la quantité d'acide acétique produite se trouve justement dans le rapport pour former un sel neutre avec la potasse, il en résulte que pour chaque atome de salicylure de potassium, il se produit un atome d'acide acétique. Si à un atome de salicylure de potassium on ajoute trois atomes d'oxigène et les élemens de deux atomes d'eau, on a un atome d'acide mélanique et un atome d'acétate de potasse. Voici l'équation qui exprime cette réaction :

$$(C^{28} H^{10} O^4 + K) + O^3 + H^4 O^2 = C^{20} H^8 O^6 + (C^8 H^6 O^3 + K O).$$

Chlorure de salicyle.

En faisant arriver un courant de gaz chlore dans l'hydrure de salicyle, à froid, il se manifeste une réaction très vive, accompagnée d'un dégagement abondant d'acide hydrochlorique. Le liquide s'échauffe beaucoup et prend une teinte jaunâtre. En le faisant refroidir après que tout dégagement des vapeurs d'acide hydrochlorique a cessé, le tout se prend en une masse cristalline un peu jaunâtre. En dissolvant cette masse dans l'alcool, on obtient le chlorure de salicyle parfaitement pur et incolore sous forme de tables rectangulaires, d'un aspect nacré.

Le chlorure de salicyle est insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble, au contraire, dans l'alcool, l'éther et les alcalis fixes. Dans ce dernier cas, la solution se présente fortement colorée en jaune. Les acides versés dans cette dissolution en précipitent le chlorure de salicyle inaltéré. Sous ce rapport, il diffère complétement du chlorure de benzoyle qui, dans les mêmes circonstances, se convertit immédiatement en acide benzoïque. Le chlorure de salicyle n'est décomposé non plus par une ébullition long-temps prolongée avec une dissolution très concentrée de potasse. La preuve en est que si on verse dans cette dissolution de l'acide nitrique pur, il se précipite du chlorure de salicyle, et dans la liqueur filtrée, on ne trouve pas de chlorure de potassium lorsqu'on y ajoute du nitrate d'argent.

Le chlorure de salicyle chauffé sur une lame de platine fond d'abord en un liquide incolore et se volatilise. Si on enflamme sa vapeur, elle brûle avec une flamme verte sur les bords. Chauffé en vase clos, il se volatilise presque sans résidu et se condense dans les parties froides sous forme d'un sublimé blanc comme la neige, composé de longues aiguilles. L'acide sulfurique dissout le chlorure de salicyle à froid en un liquide jaune, l'eau le précipite. Il a une saveur poivrée et une odeur désagréable toute particulière.

Voici quels sont les résultats des analyses de ce corps :

I. 0,456 chlorure de salicyle ont donné 0,133 eau et 0,892 acide carbonique.

II. 0,500 du même ont produit 0,156 eau et 0,372 acide carbonique.

III. 0,400 du même ont fourni 0,116 eau et 0,778 acide carbonique.

Ces nombres traduits en centièmes donnent :

	I.	II.	III.
Carbone......	54,12	53,78	53,82
Hydrogène....	3,24	3,46	3,21
Oxigène } Chlore }......	42,64	42,76	42,97
	100,00	100,00	100,00

Pour déterminer le chlore, on a décomposé le chlorure de salicyle en faisant passer sa vapeur sur une colonne de chaux chauffée au rouge.

I. 0,645 de chlorure de salicyle ont donné 0,591 chlorure d'argent.

III. 0,600 du même ont donné 0,536 chlorure d'argent.

Ce qui donne pour cent parties de chlorure de salicyle ;

	I.	II.
Chlore......	22,60	22,04

Sa composition calculée serait :

C^{28}........	1070,16	54,18
H^{10}........	62,40	3,16
O^{4}.........	400,00	20,25
Ch^{2}........	442,65	22,41
	1975,21	100,00

Le chlorure de salicyle se combine directement avec les alcalis et les oxides métalliques. La combinaison avec

la potasse s'obtient en dissolvant le chlorure de salicyle à chaud dans la plus petite quantité possible d'une dissolution de potasse à 45° B. Par le repos de la solution, la combinaison cristallise en paillettes rouges groupées en masses radiées.

Le composé barytique s'obtient par double décomposition à l'aide de la combinaison précédente. Il a l'aspect d'une poudre jaune cristalline et paraît composé d'après la formule $C^{28} H^{10} O^4 Ch^2 + Ba O$. Voici quelques résultats analytiques, qui s'accordent avec cette composition :

Un premier produit a donné pour

I. 0,765 matière, 0,372 sulfate de baryte.

1,032 id. 0,627 chlorure d'argent.

Un autre produit pour

II. 0,421 de matière, donna 0,204 sulfate de baryte.

Ce qui fait en centièmes :

		Théorie.	Expérience. I.	Expérience. II.
C^{28}	1070,16	36,50	»	»
H^{10}	62,40	2,12	»	»
O^4	400,00	13,66	»	»
Ch^2	442,65	15,09	14,98	»
Ba	956,88	32,63	31,91	31,94
	2932,09	100,00		

L'ammoniaque ne paraît pas se combiner directement avec le chlorure de salicyle; mais il exerce sur lui une action très remarquable que je décrirai à part.

Brômure de salicyle.

Le brômure de salicyle se prépare en mettant le brôme en contact avec l'hydrure de salicyle. Le mélange s'échauffe et il se dégage beaucoup d'acide hydrobrômique. Par le refroidissement, le tout se prend en masse cristalline qu'on purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool. Le brômure de salicyle cristallise en petites aiguilles tout-à-fait incolores. Ses propriétés ne diffèrent nullement de celles du chlorure de salicyle, et il se comporte exactement de la même manière avec les alcalis fixes et avec l'ammoniaque.

Par l'analyse élémentaire, j'ai trouvé que

I. 0,500 de brômure de salicyle donnent 0,117 eau et 0,765 acide carbonique.

II. 0,400 brômure de salicyle donnent 0,089 eau et 0,608 acide carbonique.

D'après ces données, cent parties de brômure renferment :

	I.	II.
Carbone........	42,33	42,05
Hydrogène......	2,59	2,47
Oxigène } Brôme }.......	55,08	55,48
	100,00	100,00

D'un autre côté,

0,582 brômure de salicyle ont donné 0,539 brômure d'argent. Ce qui fait sur cent parties :

Brôme...... 38,88.

Le calcul donnerait :

C^{28}........	1070,16	42,62
H^{10}........	62,40	2,48
O^4.........	400,00	15,94
Br^2........	978,31	38,96
	2510,87	100,00

Action de l'ammoniaque sur le chlorure et le brômure de salicyle.

Il est connu, d'après les recherches de MM. Vœhler et Liebig, que par l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure de benzoyle, il se produit de l'hydrochlorate d'ammonique et un composé azoté, la benzamide, qui peut se représenter par une combinaison du benzoyle avec le corps $Az^2 H^4$, qui se rencontre dans l'oxamide et dans plusieurs composés du même ordre. L'analogie qui existe entre les combinaisons du salicyle et celles du benzoyle me fit expérer que le gaz ammoniac en agissant sur le chlorure de salicyle produirait un corps d'une composition correspondante. L'étude de cette réaction, que j'avais entreprise dans cette direction d'idées, me conduisit à des résultats tout-à-fait inattendus.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec sur le chlorure de salicyle également sec, le gaz est absorbé et le chlorure se colore en jaune. En très peu de temps, il se trouve converti en une masse jaune résinoïde. En même temps, il se condense de l'eau sous forme de rosée dans le bout du tube par lequel le gaz s'échappe. Pour que la réaction soit complète, il faut de temps en temps retirer la masse, la broyer et la sou-

mettre de nouveau à l'action du gaz ammoniac. Ce traitement terminé, on retire la masse jaune, on la dissout dans l'alcool anhydre, ou mieux encore, dans l'éther chaud et anhydre. Par le refroidissement, on obtient de beaux cristaux jaunes à reflets irisés. J'appelle *chlorosamide* le corps ainsi purifié. Si avant de le soumettre à la cristallisation on le lave à l'eau froide, on ne parvient pas à retirer de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et la liqueur aqueuse est sans action sur le nitrate d'argent. J'ai analysé la matière brute et le produit purifié par cristallisation, et les résultats de l'analyse se confondent. D'où on peut conclure que le corps qui résulte de l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de salicyle est un composé homogène et unique. De là résulte que l'ammoniaque enlève de l'oxigène au chlorure de salicyle et non pas du chlore, car il se produit de l'eau et non pas de l'hydrochlorate d'ammoniaque. Ce fait est en contradiction avec le degré connu des affinités relatives du chlore et de l'oxigène pour l'hydrogène; et au premier abord je n'ai pas hésité à l'attribuer à une erreur d'observation provenant d'une dessiccation imparfaite des matières employées. Aussi, j'ai répété plusieurs fois l'expérience citée en multipliant les précautions pour écarter toute incertitude provenant de la présence de l'eau hygroscopique. Le chlorure de salicyle a été desséché par un séjour de vingt-quatre heures dans le vide de la machine pneumatique, à côté d'une capsule contenant de l'acide sulfurique. L'ammoniaque n'arrivait sur la matière qu'après avoir traversé un long tube rempli de potasse caustique en morceaux. Le résultat de l'expérience a été toujours le même : il se produisit, comme

dans le premier cas, de l'eau et de la chlorosamide.

La chlorosamide est une matière jaune cristallisée en petites paillettes, insipide, presque insoluble dans l'eau. Cependant, ce liquide devient jaune après être resté en contact avec elle. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud L'alcool anhydre la dissout sans l'altérer; mais l'alcool aqueux et chaud en dégage de l'ammoniaque.

La chlorosamide possède en outre la propriété de régénérer les corps par lesquels elle a été produite; c'est-à-dire l'ammoniaque et le chlorure de salicyle en s'appropriant les élémens de l'eau. Pour opérer cette transformation, il suffit de la chauffer dans une liqueur acide ou alcaline. En opérant dans un tube bouché, un peu long, il se produit dans le premier cas un sel ammoniacal, et le chlorure de salicyle se condense sous forme d'un sublimé cristallin dans les parties supérieures du tube. Dans l'autre, il se dégage de l'ammoniaque, et le chlorure de salicyle reste combiné avec l'alcali.

En faisant l'analyse de la chlorosamide, on a :

I. 0,532 de chlorosamide ont produit 0,265 eau et 1,080 acide carbonique.

Ce qui fais en centièmes :

Carbone........	56,17
Hydrogène......	3,43
Oxigène } Azote } Chlore }	40,27
	100,00

L'azote a été déterminé par le procédé connu de

III. 0,400 du même ont fourni 0,116 eau et 0,778 acide carbonique.

Ces nombres traduits en centièmes donnent :

	I.	II.	III.
Carbone......	54,12	53,78	53,82
Hydrogène....	3,24	3,46	3,21
Oxigène / Chlore }......	42,64	42,76	42,97
	100,00	100,00	100,00

Pour déterminer le chlore, on a décomposé le chlorure de salicyle en faisant passer sa vapeur sur une colonne de chaux chauffée au rouge.

I. 0,645 de chlorure de salicyle ont donné 0,591 chlorure d'argent.

III. 0,600 du même ont donné 0,536 chlorure d'argent.

Ce qui donne pour cent parties de chlorure de salicyle :

	I.	II.
Chlore......	22,60	22,04

Sa composition calculée serait :

C^{28}........	1070,16	54,18
H^{10}........	62,40	3,16
O^{4}.........	400,00	20,25
Ch^{2}........	442,65	22,41
	1975,21	100,00

Le chlorure de salicyle se combine directement avec les alcalis et les oxides métalliques. La combinaison avec

la potasse s'obtient en dissolvant le chlorure de salicyle à chaud dans la plus petite quantité possible d'une dissolution de potasse à 45° B. Par le repos de la solution, la combinaison cristallise en paillettes rouges groupées en masses radiées.

Le composé barytique s'obtient par double décomposition à l'aide de la combinaison précédente. Il a l'aspect d'une poudre jaune cristalline et paraît composé d'après la formule $C^{28} H^{10} O^4 Ch^2 + Ba O$. Voici quelques résultats analytiques, qui s'accordent avec cette composition :

Un premier produit a donné pour

I. 0,765 matière, 0,372 sulfate de baryte.

1,032 id. 0,627 chlorure d'argent.

Un autre produit pour

II. 0,421 de matière, donna 0,204 sulfate de baryte.

Ce qui fait en centièmes :

		Théorie.	Expérience. I.	Expérience. II.
C^{28}	1070,16	36,50	»	»
H^{10}	62,40	2,12	»	»
O^4	400,00	13,66	»	»
Ch^2	442,65	15,09	14,98	»
Ba	956,88	32,63	31,91	31,94
	2932,09	100,00		

L'ammoniaque ne paraît pas se combiner directement avec le chlorure de salicyle ; mais il exerce sur lui une action très remarquable que je décrirai à part.

Brômure de salicyle.

Le brômure de salicyle se prépare en mettant le brôme en contact avec l'hydrure de salicyle. Le mélange s'échauffe et il se dégage beaucoup d'acide hydrobrômique. Par le refroidissement, le tout se prend en masse cristalline qu'on purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool. Le brômure de salicyle cristallise en petites aiguilles tout-à-fait incolores. Ses propriétés ne diffèrent nullement de celles du chlorure de salicyle, et il se comporte exactement de la même manière avec les alcalis fixes et avec l'ammoniaque.

Par l'analyse élémentaire, j'ai trouvé que

I. 0,500 de brômure de salicyle donnent 0,117 eau et 0,765 acide carbonique.

II. 0,400 brômure de salicyle donnent 0,089 eau et 0,608 acide carbonique.

D'après ces données, cent parties de brômure renferment :

	I.	II.
Carbone	42,33	42,05
Hydrogène......	2,59	2,47
Oxigène / Brôme }	55,08	55,48
	100,00	100,00

D'un autre côté,

0,582 brômure de salicyle ont donné 0,539 brômure d'argent. Ce qui fait sur cent parties :

Brôme...... 38,88.

Le calcul donnerait :

C^{28}	1070,16	42,62
H^{10}	62,40	2,48
O^{4}.........	400,00	15,94
Br^{2}	978,31	38,96
	2510,87	100,00

Action de l'ammoniaque sur le chlorure et le brômure de salicyle.

Il est connu, d'après les recherches de MM. Vœhler et Liebig, que par l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure de benzoyle, il se produit de l'hydrochlorate d'ammonique et un composé azoté, la benzamide, qui peut se représenter par une combinaison du benzoyle avec le corps Az^{2} H^{4}, qui se rencontre dans l'oxamide et dans plusieurs composés du même ordre. L'analogie qui existe entre les combinaisons du salicyle et celles du benzoyle me fit expérer que le gaz ammoniac en agissant sur le chlorure de salicyle produirait un corps d'une composition correspondante. L'étude de cette réaction, que j'avais entreprise dans cette direction d'idées, me conduisit à des résultats tout-à-fait inattendus.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec sur le chlorure de salicyle également sec, le gaz est absorbé et le chlorure se colore en jaune. En très peu de temps, il se trouve converti en une masse jaune résinoïde. En même temps, il se condense de l'eau sous forme de rosée dans le bout du tube par lequel le gaz s'échappe. Pour que la réaction soit complète, il faut de temps en temps retirer la masse, la broyer et la sou-

mettre de nouveau à l'action du gaz ammoniac. Ce traitement terminé, on retire la masse jaune, on la dissout dans l'alcool anhydre, ou mieux encore, dans l'éther chaud et anhydre. Par le refroidissement, on obtient de beaux cristaux jaunes à reflets irisés. J'appelle *chlorosamide* le corps ainsi purifié. Si avant de le soumettre à la cristallisation on le lave à l'eau froide, on ne parvient pas à retirer de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et la liqueur aqueuse est sans action sur le nitrate d'argent. J'ai analysé la matière brute et le produit purifié par cristallisation, et les résultats de l'analyse se confondent. D'où on peut conclure que le corps qui résulte de l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de salicyle est un composé homogène et unique. De là résulte que l'ammoniaque enlève de l'oxigène au chlorure de salicyle et non pas du chlore, car il se produit de l'eau et non pas de l'hydrochlorate d'ammoniaque. Ce fait est en contradiction avec le degré connu des affinités relatives du chlore et de l'oxigène pour l'hydrogène; et au premier abord je n'ai pas hésité à l'attribuer à une erreur d'observation provenant d'une dessiccation imparfaite des matières employées. Aussi, j'ai répété plusieurs fois l'expérience citée en multipliant les précautions pour écarter toute incertitude provenant de la présence de l'eau hygroscopique. Le chlorure de salicyle a été desséché par un séjour de vingt-quatre heures dans le vide de la machine pneumatique, à côté d'une capsule contenant de l'acide sulfurique. L'ammoniaque n'arrivait sur la matière qu'après avoir traversé un long tube rempli de potasse caustique en morceaux. Le résultat de l'expérience a été toujours le même : il se produisit, comme

dans le premier cas, de l'eau et de la chlorosamide.

La chlorosamide est une matière jaune cristallisée en petites paillettes, insipide, presque insoluble dans l'eau. Cependant, ce liquide devient jaune après être resté en contact avec elle. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud L'alcool anhydre la dissout sans l'altérer; mais l'alcool aqueux et chaud en dégage de l'ammoniaque.

La chlorosamide possède en outre la propriété de régénérer les corps par lesquels elle a été produite; c'est-à-dire l'ammoniaque et le chlorure de salicyle en s'appropriant les élémens de l'eau. Pour opérer cette transformation, il suffit de la chauffer dans une liqueur acide ou alcaline. En opérant dans un tube bouché, un peu long, il se produit dans le premier cas un sel ammoniacal, et le chlorure de salicyle se condense sous forme d'un sublimé cristallin dans les parties supérieures du tube. Dans l'autre, il se dégage de l'ammoniaque, et le chlorure de salicyle reste combiné avec l'alcali.

En faisant l'analyse de la chlorosamide, on a :

I. 0,532 de chlorosamide ont produit 0,165 eau et 1,080 acide carbonique.

Ce qui fait en centièmes :

Carbone........	56,17
Hydrogène......	3,43
Oxigène, Azote, Chlore }	40,27
	100,00

L'azote a été déterminé par le procédé connu de

L'acide nitrique concentré l'attaque vivement, et le change d'abord en un corps jaune azoté, *nitrosalicide*, et ensuite dans un acide qui possède la composition et les principaux caractères de l'acide carbazotique. Ces deux produits seront décrits à part.

La méthode que j'ai reconnue la plus avantageuse pour obtenir l'hydrure de salicyle, est la suivante. On dissout dans une quantité d'eau convenable 4 parties de bichromate de potasse, et on y ajoute 3 parties d'acide sulfurique concentré ordinaire. D'un autre côté, on dispose une cornue tubulée, munie d'un récipient entouré d'eau froide; on introduit dans la cornue la quantité de salicine sur laquelle on veut opérer, avec 6 fois son poids d'eau, et on chauffe. Lorsque toute la salicine est dissoute et que la solution est près d'atteindre son point d'ébullition, on y verse par la tubulure de la cornue, et par petites portions à la fois, la dissolution du bichrômate et d'acide sulfurique. A chaque addition, il se manifeste une vive réaction : le mélange se colore en vert par la production du sulfate de chrôme; en même temps il distille une eau laiteuse qui tient l'hydrure en suspension. Par le repos, l'hydrure de salicyle se dépose au fond du récipient, d'où on peut le retirer avec une pipette.

Avant d'entrer dans les détails relatifs à la composition de l'hydrure de salicyle et de ses dérivés, je m'arrêterai encore un instant sur les ci[illegible]
pagnent sa production.

On ne peut, en effe[illegible]
cette singulière différ[illegible]
duits que la salicine[illegible]

corps oxidans. Ainsi que je l'ai dit déjà, traitée par l'acide sulfurique et le peroxide de manganèse, elle ne donne que de l'acide carbonique et formique. Il en est de même d'un mélange de peroxide de plomb et de d'acide sulfurique; tandis qu'en substituant le bichromate de potasse aux peroxides métalliques, les produits de la réaction sont tout autres.

Un examen attentif des conditions dans lesquelles la salicine se trouve placée dans les deux cas, conduit naturellement à se demander si la présence ou l'absence de l'acide libre pourrait être la cause qui modifie la nature des produits qui en dérivent. Lorsqu'en effet on traite la salicine par une dissolution de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique, tous les élémens de la réaction se trouvant dissous dans le même liquide, à mesure que le bichromate est attaqué il se produit de la potasse et de l'oxide de chrôme, qui, dans les proportions indiquées, se trouvent en quantité suffisante pour neutraliser l'acide sulfurique et même au delà. Il en résulte par conséquent du sulfate de potasse et du sulfate de chrôme, qui ne peuvent exercer aucune action sur la matière organique, et l'oxigène à l'état naissant peut être regardé comme le seul élément qui intervient dans la réaction. Au contraire, dans le cas où la salicine s'oxide sous l'influence des peroxides métalliques et de l'acide sulfurique, on conçoit pa[illegible]nt que, par l'insolubilité du [illegible]n ne peut pas être, pour [illegible] salicine se trouve pendant [illegible]oumise à l'action simulta- [illegible]cide libre qui, comme [illegible]la convertit en *sali-*

rétine et en sucre. Ces produits de la décomposition de la salicine, en s'oxidant à leur tour, donnent de l'acide carbonique et de l'acide formique. Ainsi, on peut s'expliquer cette différence d'action en admettant que dans le premier cas c'est la salicine qui s'oxide, et que dans l'autre, l'oxigène agit sur la salirétine et le sucre.

Voici les expériences sur lesquelles je me fonde pour déduire cette conclusion : 1° l'action que les acides libres exercent sur la salicine; 2° je me suis assuré que la salirétine ne produit pas la moindre trace d'hydrure de salicyle lorsqu'on la traite par une dissolution de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique; 3° si on distille un mélange de salicine, de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique, comme pour préparer l'hydrure, avec la précaution de mettre plus d'acide qu'il n'en faut pour former des composés neutres avec les produits de la décomposition du bichrômate, on obtient à peine quelques traces d'hydrure de salicyle et quelquefois pas du tout. En même temps, on aperçoit la salirétine produite surnager le liquide. A partir de cette époque, il est impossible d'obtenir la moindre quantité de produit.

L'hydrure de salicyle, ainsi que son nom l'indique, a une composition telle, qu'on peut l'envisager comme une combinaison de salicyle avec un équivalent d'hydrogène. La composition de celui-ci étant $C^{28} H^{10} O^4$, celle de l'hydrure devient $C^{28} H^{12} O^4$. J'en ai fait quatre analyses par la combustion avec l'oxide de cuivre sur des produits parfaitement anhydres. Pour avoir l'hydrure dans cet état, je l'ai d'abord rectifié sur le chlorure de calcium fondu pendant vingt-quatre heures. L'huile décantée a été distillée, et quand la moitié environ du

produit était passée, on a recueilli à part l'autre moitié. C'est sur cette dernière que j'ai fait les analyses suivantes :

	I.	II.	III.	IV.
Hydrure de salicyle...	0,445	0,474	0,409	0,361
Eau	0,195	0,209	0,180	0,165
Acide carbonique	1,117	1,185	»	0,906

Ces données, traduites en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.......	69,45	69,11	»	69,44
Hydrogène.....	4,86	4,89	4,88	5,07
Oxigène.......	25,69	26,00	»	25,49
	100,00	100,00	»	100,00

Le calcul donnerait :

C^{28}	1070,16	69,26
H^{12}	74,88	4,84
O^{4}	400,00	25,90
	1545,04	100,00

D'après cela, l'hydrure de salicyle est isomériqne avec l'acide benzoïque hydraté.

Pour savoir si, à l'état de vapeur, ces deux corps présenteraient une condensation différente, j'ai pris la densité de la vapeur par le procédé de M. Dumas. Voici les données de cette expérience :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur celui du ballon plein d'air	$0^{gr},421$
Volume du ballon en centim. cubes.	233
Température de la vapeur marquée par le thermomètre à mercure 230° C., correspond. à thermomètre à air.	225° du
Température atmosphérique	13°
Pression	$0^{m},764$
Air resté avec la vapeur.	0,0

Densité de la vapeur . . . 4,276

La densité que MM. Dumas et Mitscherlich, chacun de leur côté, ont trouvée pour la vapeur de l'acide benzoïque hydraté, est exactement la même que celle que je viens de trouver pour l'hydrure de salicyle. Dès lors, chaque volume de vapeur de ce dernier corps renferme :

7 vol.	vapeur de carbone.	= 2,9512
3	hydrogène	= 0,2064
1	oxigène	= 1,1026
	1 vol. hydrure de salicyle	= 4,2602

comme l'acide benzoïque cristallisé.

La chimie présente peu de cas d'une isomérie aussi parfaite, où deux matières tout-à-fait distinctes ont à la fois la même composition élémentaire, le même poids atomique et la même condensation de leurs élémens à l'état de vapeur. Nous allons voir aussi que les combinaisons qui résultent de l'union de l'hydrure de salicyle avec les bases ont la même composition que les benzoates correspondans supposés anhydres.

On sait que suivant l'une des théories la plus généralement reçue parmi les chimistes, l'acide benzoïque est regardé comme l'oxide d'un radical composé, le benzoyle. Cette manière d'envisager l'arrangement moléculaire de ses élémens, s'accorde admirablement avec l'ensemble de ses réactions, et explique la stabilité remarquable dont ce corps jouit sous l'influence des agens les plus énergiques. L'hydrure de salicyle, au contraire, éprouve de profondes altérations de la part d'un grand nombre de corps, d'où résultent des composés nouveaux, mais d'une composition bien définie et liées par des relations simples avec celle de l'hydrure de salicyle.

Celui-ci n'entre pas en combinaison directe avec d'autres corps. Le chlore, le brôme, les oxides métalliques, en agissant sur lui, enlèvent un équivalent d'hydrogène, et un équivalent de chlore, de brôme ou de métal entrant à sa place, s'ajoute aux autres élémens de l'hydrure. Dans l'hydrure de salicyle, il y a par conséquent un équivalent d'hydrogène qui peut être remplacé par un équivalent d'un autre corps, et une autre partie qui demeure toujours invariable et qui entre dans une foule de combinaisons. C'est cette dernière que j'ai regardée comme un radical composé analogue au benzoyle ou plutôt au cyanogène, et pour rappeler son origine, je l'ai appelé *salicyle.*

L'hydrure de salicyle serait une combinaison du salicyle avec un équivalent d'hydrogène, et aurait pour formule $C^{28} H^{10} O^{4} + H^{2}$. Ce corps est un véritable hydracide à radical composé, comme l'acide hydrocyanique. Les oxides métalliques agissent sur lui exactement de la même manière. Un équivalent d'hydrogène de

D'après ces données, 100 parties de salicine renferment :

	I.	II.	III.
Carbone	55,68	55,04	55,54
Hydrogène ..	6,36	6,39	6,43
Oxigène	37,96	38,57	38,03
	100,00	100,00	100,00

Ce point établi, je passe immédiatement à la description des produits qui dérivent de l'action des différens corps sur la salicine ; et au premier rang je placerai les corps qui se produisent toutes les fois qu'on soumet la salicine à l'influence d'un corps oxidant dans des conditions particulières, leur histoire étant tout-à-fait indépendante de celle de la salicine.

A la fin du mémoire, je ne manquerai pas de me livrer à la discussion de quelques expériences, à l'aide desquelles je crois être parvenu à établir la formule de la salicine et le poids de son équivalent.

Action des corps oxidans.

L'action que quelques corps oxidans exercent sur la salicine, est sans contredit des plus remarquables que la chimie nous offre. L'examen des produits de cette réaction m'a conduit à des résultats tout-à-fait inattendus.

On savait d'après les expériences de Dœbereiner sur la production de l'acide formique, que la salicine, ainsi que le plus grand nombre des matières organiques connues, donne de l'acide formique et de l'acide carbonique lorsqu'on la traite par le peroxide de manganèse

et l'acide sulfurique étendu. De mon côté, j'ai obtenu le même résultat. Mais en faisant usage d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique comme agent d'oxidation, outre l'acide carbonique et l'acide formique qu'on obtient comme dans le cas précédent, il se produit une autre matière fort remarquable, qui a une très grande ressemblance avec les huiles essentielles. J'appelle ce corps *hydrure de salicyle* pour rappeler l'analogie intime qui existe entre lui et l'essence d'amandes amères que, d'après les belles recherches de MM. Liebig et Wœhler, la plupart des chimistes s'accordent à regarder comme l'hydrure d'un radical composé. Nous allons voir que l'hydrure de salicyle se comporte exactement de la même manière avec le plus grand nombre de corps, et j'ai été conduit par cela à envisager sa composition d'une manière analogue.

Salicyle.

C'est par cette dénomination que je désigne un corps jusqu'ici inconnu à l'état libre, et qui joue le rôle d'un corps simple dans ses combinaisons avec les différens corps. Comme le benzoïle, il forme des combinaisons bien définies avec l'hydrogène, l'oxigène, le chlore, le brôme, et en outre avec les métaux.

Le salicyle a pour formule $C^{28} H^{10} O^4$, et ses combinaisons se représentent toutes par un équivalent de salicyle uni à un équivalent d'un autre corps.

Le benzoïle étant composé de $C^{28} H^{10} O^2$, on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par de l'oxigène. On pourrait envisager le salicyle comme un

L'acide nitrique concentré l'attaque vivement, et le change d'abord en un corps jaune azoté, *nitrosalicide*, et ensuite dans un acide qui possède la composition et les principaux caractères de l'acide carbazotique. Ces deux produits seront décrits à part.

La méthode que j'ai reconnue la plus avantageuse pour obtenir l'hydrure de salicyle, est la suivante. On dissout dans une quantité d'eau convenable 4 parties de bichromate de potasse, et on y ajoute 3 parties d'acide sulfurique concentré ordinaire. D'un autre côté, on dispose une cornue tubulée, munie d'un récipient entouré d'eau froide; on introduit dans la cornue la quantité de salicine sur laquelle on veut opérer, avec 6 fois son poids d'eau, et on chauffe. Lorsque toute la salicine est dissoute et que la solution est près d'atteindre son point d'ébullition, on y verse par la tubulure de la cornue, et par petites portions à la fois, la dissolution du bichrômate et d'acide sulfurique. A chaque addition, il se manifeste une vive réaction : le mélange se colore en vert par la production du sulfate de chrôme; en même temps il distille une eau laiteuse qui tient l'hydrure en suspension. Par le repos, l'hydrure de salicyle se dépose au fond du récipient, d'où on peut le retirer avec une pipette.

Avant d'entrer dans les détails relatifs à la composition de l'hydrure de salicyle et de ses dérivés, je m'arrêterai encore un instant sur les circonstances qui accompagnent sa production.

On ne peut, en effet, s'empêcher d'être frappé de cette singulière différence qu'on remarque entre les produits que la salicine fournit sous l'influence des divers

corps oxidans. Ainsi que je l'ai dit déjà, traitée par l'acide sulfurique et le peroxide de manganèse, elle ne donne que de l'acide carbonique et formique. Il en est de même d'un mélange de peroxide de plomb et de d'acide sulfurique; tandis qu'en substituant le bichromate de potasse aux peroxides métalliques, les produits de la réaction sont tout autres.

Un examen attentif des conditions dans lesquelles la salicine se trouve placée dans les deux cas, conduit naturellement à se demander si la présence ou l'absence de l'acide libre pourrait être la cause qui modifie la nature des produits qui en dérivent. Lorsqu'en effet on traite la salicine par une dissolution de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique, tous les élémens de la réaction se trouvant dissous dans le même liquide, à mesure que le bichromate est attaqué il se produit de la potasse et de l'oxide de chrôme, qui, dans les proportions indiquées, se trouvent en quantité suffisante pour neutraliser l'acide sulfurique et même au delà. Il en résulte par conséquent du sulfate de potasse et du sulfate de chrôme, qui ne peuvent exercer aucune action sur la matière organique, et l'oxigène à l'état naissant peut être regardé comme le seul élément qui intervient dans la réaction. Au contraire, dans le cas où la salicine s'oxide sous l'influence des peroxides métalliques et de l'acide sulfurique, on conçoit parfaitement que, par l'insolubilité du peroxide employé, la réaction ne peut pas être, pour ainsi dire, instantanée, et la salicine se trouve pendant toute la durée de l'opération soumise à l'action simultanée de l'oxigène naissant et de l'acide libre qui, comme j'aurai l'occasion de le démontrer, la convertit en *sali-*

rétine et en sucre. Ces produits de la décomposition de la salicine, en s'oxidant à leur tour, donnent de l'acide carbonique et de l'acide formique. Ainsi, on peut s'expliquer cette différence d'action en admettant que dans le premier cas c'est la salicine qui s'oxide, et que dans l'autre, l'oxigène agit sur la salirétine et le sucre.

Voici les expériences sur lesquelles je me fonde pour déduire cette conclusion : 1° l'action que les acides libres exercent sur la salicine ; 2° je me suis assuré que la salirétine ne produit pas la moindre trace d'hydrure de salicyle lorsqu'on la traite par une dissolution de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique ; 3° si on distille un mélange de salicine, de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique, comme pour préparer l'hydrure, avec la précaution de mettre plus d'acide qu'il n'en faut pour former des composés neutres avec les produits de la décomposition du bichrômate, on obtient à peine quelques traces d'hydrure de salicyle et quelquefois pas du tout. En même temps, on aperçoit la salirétine produite surnager le liquide. A partir de cette époque, il est impossible d'obtenir la moindre quantité de produit.

L'hydrure de salicyle, ainsi que son nom l'indique, a une composition telle, qu'on peut l'envisager comme une combinaison de salicyle avec un équivalent d'hydrogène. La composition de celui-ci étant C^{28} H^{10} O^{4}, celle de l'hydrure devient C^{28} H^{12} O^{4}. J'en ai fait quatre analyses par la combustion avec l'oxide de cuivre sur des produits parfaitement anhydres. Pour avoir l'hydrure dans cet état, je l'ai d'abord rectifié sur le chlorure de calcium fondu pendant vingt-quatre heures. L'huile décantée a été distillée, et quand la moitié environ du

produit était passée, on a recueilli à part l'autre moitié. C'est sur cette dernière que j'ai fait les analyses suivantes :

	I.	II.	III.	IV.
Hydrure de salicyle...	0,445	0,474	0,409	0,361
Eau	0,195	0,209	0,180	0,165
Acide carbonique	1,117	1,185	»	0,906

Ces données, traduites en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.......	69,45	69,11	»	69,44
Hydrogène.....	4,86	4,89	4,88	5,07
Oxigène.......	25,69	26,00	»	25,49
	100,00	100,00	»	100,00

Le calcul donnerait :

C^{28}	1070,16	69,26
H^{12}	74,88	4,84
O^{4}	400,00	25,90
	1545,04	100,00

D'après cela, l'hydrure de salicyle est isomérique avec l'acide benzoïque hydraté.

Pour savoir si, à l'état de vapeur, ces deux corps présenteraient une condensation différente, j'ai pris la densité de la vapeur par le procédé de M. Dumas. Voici les données de cette expérience :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur celui du ballon plein d'air	$0^{gr},421$
Volume du ballon en centim. cubes........	233
Température de la vapeur marquée par le thermomètre à mercure 230° C., correspond. à thermomètre à air.	225° du
Température atmosphérique	13°
Pression	$0^{m},764$
Air resté avec la vapeur..................	0,0

Densité de la vapeur ... 4,276

La densité que MM. Dumas et Mitscherlich, chacun de leur côté, ont trouvée pour la vapeur de l'acide benzoïque hydraté, est exactement la même que celle que je viens de trouver pour l'hydrure de salicyle. Dès lors, chaque volume de vapeur de ce dernier corps renferme :

7 vol.	vapeur de carbone......	= 2,9512
3	hydrogène............	= 0,2064
1	oxigène	= 1,1026
1 vol.	hydrure de salicyle	= 4,2602

comme l'acide benzoïque cristallisé.

La chimie présente peu de cas d'une isomérie aussi parfaite, où deux matières tout-à-fait distinctes ont à la fois la même composition élémentaire, le même poids atomique et la même condensation de leurs élémens à l'état de vapeur. Nous allons voir aussi que les combinaisons qui résultent de l'union de l'hydrure de salicyle avec les bases ont la même composition que les benzoates correspondans supposés anhydres.

On sait que suivant l'une des théories la plus généralement reçue parmi les chimistes, l'acide benzoïque est regardé comme l'oxide d'un radical composé, le benzoyle. Cette manière d'envisager l'arrangement moléculaire de ses élémens, s'accorde admirablement avec l'ensemble de ses réactions, et explique la stabilité remarquable dont ce corps jouit sous l'influence des agens les plus énergiques. L'hydrure de salicyle, au contraire, éprouve de profondes altérations de la part d'un grand nombre de corps, d'où résultent des composés nouveaux, mais d'une composition bien définie et liées par des relations simples avec celle de l'hydrure de salicyle.

Celui-ci n'entre pas en combinaison directe avec d'autres corps. Le chlore, le brôme, les oxides métalliques, en agissant sur lui, enlèvent un équivalent d'hydrogène, et un équivalent de chlore, de brôme ou de métal entrant à sa place, s'ajoute aux autres élémens de l'hydrure. Dans l'hydrure de salicyle, il y a par conséquent un équivalent d'hydrogène qui peut être remplacé par un équivalent d'un autre corps, et une autre partie qui demeure toujours invariable et qui entre dans une foule de combinaisons. C'est cette dernière que j'ai regardée comme un radical composé analogue au benzoyle ou plutôt au cyanogène, et pour rappeler son origine, je l'ai appelé *salicyle*.

L'hydrure de salicyle serait une combinaison du salicyle avec un équivalent d'hydrogène, et aurait pour formule $C^{28} H^{10} O^4 + H^2$. Ce corps est un véritable hydracide à radical composé, comme l'acide hydrocyanique. Les oxides métalliques agissent sur lui exactement de la même manière. Un équivalent d'hydrogène de

l'hydrure enlève l'oxigène de l'oxide, et il en résulte une combinaison du salicyle avec le métal. Maintenant, on conçoit pourquoi l'isomérie qui existe entre l'acide benzoïque et l'hydrure de salicyle se poursuit dans leurs combinaisons salines ; ou en d'autres termes, pourquoi les benzoates anhydres sont isomériques avec les salicylures métalliques correspondans $C^{28}\ H^{10}\ O^{3} + M\ O$ étant $= C^{28}\ H^{10}\ O^{4} + M$.

D'où il résulte que l'hydrure de salicyle est à l'acide benzoïque hydraté, ce que l'acide oxalique $C^{4}\ O^{4} + H^{2}$, dans la manière de voir de M. Dulong, est au même corps tel qu'il est considéré aujourd'hui, $C^{4}\ O^{3} + H^{2}\ O$.

Salicylures métalliques.

Salicylure de potassium. — On peut se procurer cette combinaison avec la plus grande facilité. Il suffit, pour cela, de mêler l'hydrure de salicyle avec une dissolution très concentrée de potasse marquant à peu près 45°. B. En agitant le mélange avec une baguette en verre, l'huile se prend en une masse jaune cristalline qui se sépare de la liqueur alcaline en excès. On l'exprime rapidement entre des doubles de papier brouillard, et on la dissout dans une petite quantité d'alcool anhydre, à chaud. Par le refroidissement de la solution, le salicylure cristallise en tables carrées d'une grande régularité.

Le salicylure de potassium est d'une belle couleur jaune d'or ; il est gras au toucher, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et doué d'une réaction alcaline. S'il est bien sec, il ne s'altère pas au contact de l'air ; mais à

l'état humide il commence dans l'espace de quelques minutes à se couvrir de taches vertes d'abord, et ensuite noires. Cette altération se communique bientôt à toute la masse qui finit par devenir noire comme le noir de fumée. J'aurai l'occasion de revenir plus tard sur la nature de cette altération.

L'acide carbonique n'altère point le salicylure de potassium, ni à l'état sec, ni à l'état humide. Mais le plus grand nombre des autres acides le décomposent en mettant l'hydrure de salicyle en liberté. Sa dissolution aqueuse est colorée en violet foncé par les sels de peroxide de fer, sans donner de précipité. Elle est précipitée en jaune par les sels de plomb, d'argent, de protoxide et de peroxide de mercure, de manganèse, de baryte, etc.

Le salicylure de potassium contient une certaine quantité d'eau de cristallisation dont on ne parvient pas à le priver sans le décomposer en partie. L'eau qui se dégage quand on chauffe le salicylure de potassium est toujours accompagnée d'un peu d'hydrure de salicyle. Cette circonstance m'a empêché de déterminer avec rigueur son eau de cristallisation.

Le salicylure de potassium à l'état anhydre doit être composé d'un équivalent de salicyle et d'un équivalent de métal. En effet, par double décomposition, il donne des salicylures insolubles qui ont cette composition, et la liqueur qui reste est parfaitement neutre au papier.

Salicylure d'ammonium. — En mettant l'hydrure de salicyle en contact avec l'ammoniaque concentrée, le tout se prend en une belle masse jaune, cristalline, peu soluble dans l'eau. En faisant arriver du gaz ammoniac sur l'hydrure, les mêmes phénomènes se manifestent.

Dans ce dernier cas, le salicylure d'ammonium se présente sous forme d'aiguilles jaunes. Ce composé, exposé dans le vide et même à l'air libre, se détruit avec la plus grande rapidité. Il se dégage de l'ammoniaque et l'huile est mise en liberté. C'est pour cette circonstance que je n'ai pas déterminé sa composition par l'analyse directe. Mais on pourrait la déduire d'après le volume de gaz ammoniac qui est absorbé par un poids connu d'hydrure.

Salicylure de barium. — On peut préparer ce sel par double décomposition en versant une dissolution de chlorure de barium dans une solution concentrée de salicylure de potassium. Le salicylure de barium se précipite en poudre cristalline d'une belle couleur jaune. Un autre procédé consiste à saturer à chaud une dissolution de baryte avec l'hydrure de salicyle; le salicylure de barium cristallise par le refroidissement de la liqueur en aiguilles jaunes. Il est peu soluble dans l'eau, surtout à froid.

I. 0,522 salicylure de barium ont donné 0,292 sulfate de baryte. D'un autre côté,

0,650 du même ont produit par la combustion 0,200 eau et 0,898 acide carbonique.

D'après ces données, ce sel est composé de

		Théorie.	Analyse.
C^{28}........	1070,16	40,93	41,15 (1)
H^{14}........	87,36	3,34	3,41
O^{6}........	600,00	22,96	32,57
Ba........	856,88	32,77	32,87
	2614,40	100,00	100,00

(1) La quantité de carbone donnée par l'analyse n'est que de 38,22.

D'après cette composition, le salicylure de barium renfermerait deux atomes d'eau de cristallisation. Pour m'en assurer d'une manière directe, j'ai déterminé la perte que le sel éprouve en le chauffant jusqu'à 160° dans un courant d'air sec au moyen de l'appareil à dessiccation de M. Liebig.

1,237 salicylure de barium, desséché comme il vient d'être dit, ont perdu 0,110. Ce qui donne pour cent :

		Théorie.	Analyse.
$C^{28} H^{10} O^4 + Ba =$	2389,44	91,4	91,2
$2Aq =$	224,96	8,6	8,8
	2614,40	100,0	100,0

Salicylure de cuivre. — Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à agiter l'hydrate de cuivre récemment précipité dans une dissolution d'hydrure de salicyle en excès. Dès que l'hydrate de cuivre rencontre la dissolution, sa couleur change et devient d'un beau vert pré. On jette sur un filtre la combinaison, on la lave avec un peu d'alcool, et on la dessèche au bain-marie. En cet état, le salicylure de cuivre se présente sous forme d'une poudre verte, très légère, d'une saveur cuivreuse et aromatique peu sensible, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. En le chauffant sur une lame de platine, au contact de l'air, il se dégage des vapeurs blanches abondantes, dont une partie, en se condensant sur les parties froides de la matière, forme un sublimé cristallin,

mais il faut ajouter à cette quantité celle qui est retenue par la baryte à l'état de carbonate. Cette dernière étant égale à 2,23, le total du carbone devient 41,15.

qui se compose de très petites paillettes douées d'un reflet irisé.

Un premier produit a donné pour

I. 0,326 matière, 0,082 oxide de cuivre.

0,466 du même ont produit 0,146 eau et 0,939 acide carbonique.

Voici les données analytiques d'un deuxième produit :

II. 0,310 matière ont laissé 0,079 oxide de cuivre.

0,466 matière ont donné 0,144 eau et 0,925 acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}.......	1070,16	55,50	55,75	54,94
H^{10}.......	62,40	3,24	3,47	3,42
O^{4}........	400,00	20,74	20,70	21,30
Cu	395,70	20,52	20,08	20,34
	1928,26	100,00	100,00	100,00

Acide salicylique ou oxide de salicyle.

Le seul procédé par lequel je sois parvenu à préparer ce corps, consiste à chauffer l'hydrure de salicyle avec un excès de potasse. Le mélange devient d'un rouge brun au commencement ; mais il arrive une époque où le tout se décolore presque en entier. En même temps il se dégage beaucoup de gaz hydrogène, comme cela arrive pour l'hydrure de benzoyle traité de la même manière. Dès que le dégagement de l'hydrogène est

cessé, on retire la masse du feu, on la dissout dans l'eau et on y verse de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès dans la liqueur. L'acide salicylique se précipite sur-le-champ en houppes cristallines qui ont toute l'apparence de l'acide benzoïque. En le dissolvant dans l'eau chaude, on l'obtient parfaitement blanc, et cristallisé par le refroidissement du liquide.

L'acide salicylique est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il est volatil sans décomposition, et on le sublime avec la plus grande facilité. Dans cet état, il cristallise en longues aiguilles et ressemble beaucoup à l'acide benzoïque sublimé.

Il a une saveur un peu douceâtre qui irrite la gorge, rougit avec énergie le papier tournesol, et décompose les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique.

L'acide sulfurique concentré, mis en contact de l'acide salicylique, ne l'altère pas à froid. A chaud, le mélange se noircit et il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide nitrique concentré n'altère pas l'acide salicylique à froid; mais à peine chauffe-t-on le mélange qu'il se manifeste une réaction très vive, accompagnée de dégagement de vapeurs intenses. La liqueur est fortement colorée en jaune au commencement, mais en peu de temps elle a une couleur jaune pâle. Evaporée à consistance sirupeuse, elle était presque incolore. Par le repos, elle a laissé déposer de petits cristaux jaunes, d'une saveur très amère. Leur dissolution aqueuse avait un ton de couleur beaucoup plus intense que la matière solide. Ce produit de l'action de l'acide nitrique sur l'acide sa-

licylique m'a paru identique avec l'acide que l'on obtient en traitant de la même manière l'hydrure de salicyle. Mais je n'en suis pas sûr. La petite quantité de matière sur laquelle j'ai opéré m'ayant empêché de décider ce point.

L'acide salicylique contient un atome d'eau dont on le prive en le combinant avec les bases. Sa formule est par conséquent $C^{28} H^{10} O^{5} + H^{2} O$. Voici du reste les résultats de l'analyse de ce corps :

I. 0,307 acide cristallisé donnent 0,122 eau et 0,678 acide carbonique.

II. 0,350 du même produisirent 0,140 eau et 0,775 acide carbonique.

Ce qui donne en centièmes :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}.......	1070,16	61,32	61,10	61,27
H^{12}.......	74,88	4,29	4,41	4,43
O^{6}.......	600,00	34,39	34,43	34,33
	1745,04	100,00	100,00	100,00

J'ai préparé le salicylate d'argent en faisant digérer l'ammoniaque avec l'acide salicylique à la chaleur de l'ébullition. Après que tout l'excès d'ammoniaque fut chassé, on précipita la liqueur par le nitrate d'argent neutre; le salicylate d'argent se précipita sous forme d'une poudre blanche insoluble. Après l'avoir broyé, on l'a séché au bain-marie. Voici les résultats de son analyse :

$0^{gr},420$ salicylate d'argent ont donné 0,079 d'eau, et 0,530 d'acide carbonique.

0,307 du même ont laissé 0,133 d'argent métallique. Ces données conduisent à la composition suivante :

		Théorie.	Analyse.
C^{28}	1070,16	34,70	34,91
H^{10}	62,40	2,02	2,09
O^{5}	500,00	16,22	16,43
Ag O	1451,51	47,06	46,57
	3084,17	100,00	100,00

Altération du salicylure de potassium humide au contact de l'air, et acide mélanique.

J'ai eu déjà l'occasion de dire que lorsque l'on abandonne le salicylure de potassium un peu humide au contact de l'air, il s'altère promptement en se couvrant de taches qui sont d'abord vertes, et deviennent enfin tout-à-fait noires. Au bout de trois ou quatre jours, toute la masse est devenue noire. Si on fait l'expérience dans une éprouvette remplie d'oxigène, on voit le mercure monter à mesure que la réaction avance, et l'oxigène finit par disparaître entièrement sans qu'il se forme d'autre gaz. Dans un gaz qui ne contient pas d'oxigène, cette transformation n'a pas lieu. Elle est également nulle lorsque le gaz et la matière sont bien secs. Pour que la réaction se manifeste, il faut de temps en temps arroser la masse avec quelques gouttes d'eau.

Quand l'altération est achevée, la matière présente l'aspect d'une masse charbonneuse. En la traitant par l'eau à plusieurs reprises, il reste une poudre noire qui ressemble à du noir de fumée. Cette poudre est insipide,

l'hydrure enlève l'oxigène de l'oxide, et il en résulte une combinaison du salicyle avec le métal. Maintenant, on conçoit pourquoi l'isomérie qui existe entre l'acide benzoïque et l'hydrure de salicyle se poursuit dans leurs combinaisons salines ; ou en d'autres termes, pourquoi les benzoates anhydres sont isomériques avec les salicylures métalliques correspondans $C^{28} H^{10} O^{3} + M O$ étant $= C^{28} H^{10} O^{4} + M$.

D'où il résulte que l'hydrure de salicyle est à l'acide benzoïque hydraté, ce que l'acide oxalique $C^{4} O^{4} + H^{2}$, dans la manière de voir de M. Dulong, est au même corps tel qu'il est considéré aujourd'hui, $C^{4} O^{3} + H^{2} O$.

Salicylures métalliques.

Salicylure de potassium. — On peut se procurer cette combinaison avec la plus grande facilité. Il suffit, pour cela, de mêler l'hydrure de salicyle avec une dissolution très concentrée de potasse marquant à peu près 45°. B. En agitant le mélange avec une baguette en verre, l'huile se prend en une masse jaune cristalline qui se sépare de la liqueur alcaline en excès. On l'exprime rapidement entre des doubles de papier brouillard, et on la dissout dans une petite quantité d'alcool anhydre, à chaud. Par le refroidissement de la solution, le salicylure cristallise en tables carrées d'une grande régularité.

Le salicylure de potassium est d'une belle couleur jaune d'or ; il est gras au toucher, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et doué d'une réaction alcaline. S'il est bien sec, il ne s'altère pas au contact de l'air ; mais à

l'état humide il commence dans l'espace de quelques minutes à se couvrir de taches vertes d'abord, et ensuite noires. Cette altération se communique bientôt à toute la masse qui finit par devenir noire comme le noir de fumée. J'aurai l'occasion de revenir plus tard sur la nature de cette altération.

L'acide carbonique n'altère point le salicylure de potassium, ni à l'état sec, ni à l'état humide. Mais le plus grand nombre des autres acides le décomposent en mettant l'hydrure de salicyle en liberté. Sa dissolution aqueuse est colorée en violet foncé par les sels de peroxide de fer, sans donner de précipité. Elle est précipitée en jaune par les sels de plomb, d'argent, de protoxide et de peroxide de mercure, de manganèse, de baryte, etc.

Le salicylure de potassium contient une certaine quantité d'eau de cristallisation dont on ne parvient pas à le priver sans le décomposer en partie. L'eau qui se dégage quand on chauffe le salicylure de potassium est toujours accompagnée d'un peu d'hydrure de salicyle. Cette circonstance m'a empêché de déterminer avec rigueur son eau de cristallisation.

Le salicylure de potassium à l'état anhydre doit être composé d'un équivalent de salicyle et d'un équivalent de métal. En effet, par double décomposition, il donne des salicylures insolubles qui ont cette composition, et la liqueur qui reste est parfaitement neutre au papier.

Salicylure d'ammonium. — En mettant l'hydrure de salicyle en contact avec l'ammoniaque concentrée, le tout se prend en une belle masse jaune, cristalline, peu soluble dans l'eau. En faisant arriver du gaz ammoniac sur l'hydrure, les mêmes phénomènes se manifestent.

Dans ce dernier cas, le salicylure d'ammonium se présente sous forme d'aiguilles jaunes. Ce composé, exposé dans le vide et même à l'air libre, se détruit avec la plus grande rapidité. Il se dégage de l'ammoniaque et l'huile est mise en liberté. C'est pour cette circonstance que je n'ai pas déterminé sa composition par l'analyse directe. Mais on pourrait la déduire d'après le volume de gaz ammoniac qui est absorbé par un poids connu d'hydrure.

Salicylure de barium. — On peut préparer ce sel par double décomposition en versant une dissolution de chlorure de barium dans une solution concentrée de salicylure de potassium. Le salicylure de barium se précipite en poudre cristalline d'une belle couleur jaune. Un autre procédé consiste à saturer à chaud une dissolution de baryte avec l'hydrure de salicyle; le salicylure de barium cristallise par le refroidissement de la liqueur en aiguilles jaunes. Il est peu soluble dans l'eau, surtout à froid.

I. 0,522 salicylure de barium ont donné 0,292 sulfate de baryte. D'un autre côté,

0,650 du même ont produit par la combustion 0,200 eau et 0,898 acide carbonique.

D'après ces données, ce sel est composé de

		Théorie.	Analyse.
C^{28}........	1070,16	40,93	41,15 (1)
H^{14}........	87,36	3,34	3,41
O^{6}........	600,00	22,96	32,57
Ba........	856,88	32,77	32,87
	2614,40	100,00	100,00

(1) La quantité de carbone donnée par l'analyse n'est que de 38,22.

D'après cette composition, le salicylure de barium renfermerait deux atomes d'eau de cristallisation. Pour m'en assurer d'une manière directe, j'ai déterminé la perte que le sel éprouve en le chauffant jusqu'à 160° dans un courant d'air sec au moyen de l'appareil à dessiccation de M. Liebig.

1,237 salicylure de barium, desséché comme il vient d'être dit, ont perdu 0,110. Ce qui donne pour cent :

		Théorie.	Analyse.
$C^{28} H^{10} O^{4} + Ba =$	2389,44	91,4	91,2
$2Aq =$	224,96	8,6	8,8
	2614,40	100,0	100,0

Salicylure de cuivre. — Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à agiter l'hydrate de cuivre récemment précipité dans une dissolution d'hydrure de salicyle en excès. Dès que l'hydrate de cuivre rencontre la dissolution, sa couleur change et devient d'un beau vert pré. On jette sur un filtre la combinaison, on la lave avec un peu d'alcool, et on la dessèche au bain-marie. En cet état, le salicylure de cuivre se présente sous forme d'une poudre verte, très légère, d'une saveur cuivreuse et aromatique peu sensible, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. En le chauffant sur une lame de platine, au contact de l'air, il se dégage des vapeurs blanches abondantes, dont une partie, en se condensant sur les parties froides de la matière, forme un sublimé cristallin,

mais il faut ajouter à cette quantité celle qui est retenue par la baryte à l'état de carbonate. Cette dernière étant égale à 2,23, le total du carbone devient 41,15.

qui se composé de très petites paillettes douées d'un reflet irisé.

Un premier produit a donné pour

I. 0,326 matière, 0,082 oxide de cuivre.

0,466 du même ont produit 0,146 eau et 0,939 acide carbonique.

Voici les données analytiques d'un deuxième produit :

II. 0,310 matière ont laissé 0,079 oxide de cuivre.

0,466 matière ont donné 0,144 eau et 0,925 acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}.......	1070,16	55,50	55,75	54,94
H^{10}.......	62,40	3,24	3,47	3,42
O^{4}........	400,00	20,74	20,70	21,30
Cu	395,70	20,52	20,08	20,34
	1928,26	100,00	100,00	100,00

Acide salicylique ou oxide de salicyle.

Le seul procédé par lequel je sois parvenu à préparer ce corps, consiste à chauffer l'hydrure de salicyle avec un excès de potasse. Le mélange devient d'un rouge brun au commencement; mais il arrive une époque où le tout se décolore presque en entier. En même temps il se dégage beaucoup de gaz hydrogène, comme cela arrive pour l'hydrure de benzoyle traité de la même manière. Dès que le dégagement de l'hydrogène est

cessé, on retire la masse du feu, on la dissout dans l'eau et on y verse de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès dans la liqueur. L'acide salicylique se précipite sur-le-champ en houppes cristallines qui ont toute l'apparence de l'acide benzoïque. En le dissolvant dans l'eau chaude, on l'obtient parfaitement blanc, et cristallisé par le refroidissement du liquide.

L'acide salicylique est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il est volatil sans décomposition, et on le sublime avec la plus grande facilité. Dans cet état, il cristallise en longues aiguilles et ressemble beaucoup à l'acide benzoïque sublimé.

Il a une saveur un peu douceâtre qui irrite la gorge, rougit avec énergie le papier tournesol, et décompose les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique.

L'acide sulfurique concentré, mis en contact de l'acide salicylique, ne l'altère pas à froid. A chaud, le mélange se noircit et il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide nitrique concentré n'altère pas l'acide salicylique à froid; mais à peine chauffe-t-on le mélange qu'il se manifeste une réaction très vive, accompagnée de dégagement de vapeurs intenses. La liqueur est fortement colorée en jaune au commencement, mais en peu de temps elle a une couleur jaune pâle. Evaporée à consistance sirupeuse, elle était presque incolore. Par le repos, elle a laissé déposer de petits cristaux jaunes, d'une saveur très amère. Leur dissolution aqueuse avait un ton de couleur beaucoup plus intense que la matière solide. Ce produit de l'action de l'acide nitrique sur l'acide sa-

licylique m'a paru identique avec l'acide que l'on obtient en traitant de la même manière l'hydrure de salicyle. Mais je n'en suis pas sûr. La petite quantité de matière sur laquelle j'ai opéré m'ayant empêché de décider ce point.

L'acide salicylique contient un atome d'eau dont on le prive en le combinant avec les bases. Sa formule est par conséquent $C^{28} H^{10} O^{8} + H^{2} O$. Voici du reste les résultats de l'analyse de ce corps :

I. 0,307 acide cristallisé donnent 0,122 eau et 0,678 acide carbonique.

II. 0,350 du même produisirent 0,140 eau et 0,775 acide carbonique.

Ce qui donne en centièmes :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}.......	1070,16	61,32	61,10	61,27
H^{12}.......	74,88	4,29	4,41	4,43
O^{6}.......	600,00	34,39	34,43	34,33
	1745,04	100,00	100,00	100,00

J'ai préparé le salicylate d'argent en faisant digérer l'ammoniaque avec l'acide salicylique à la chaleur de l'ébullition. Après que tout l'excès d'ammoniaque fut chassé, on précipita la liqueur par le nitrate d'argent neutre; le salicylate d'argent se précipita sous forme d'une poudre blanche insoluble. Après l'avoir broyé, on l'a séché au bain-marie. Voici les résultats de son analyse :

$0^{gr},420$ salicylate d'argent ont donné 0,079 d'eau, et 0,530 d'acide carbonique.

0,307 du même ont laissé 0,133 d'argent métallique. Ces données conduisent à la composition suivante :

		Théorie.	Analyse.
C^{28}.......	1070,16	34,70	34,91
H^{10}.......	62,40	2,02	2,09
O^{5}.......	500,00	16,22	16,43
Ag O....	1451,51	47,06	46,57
	3084,17	100,00	100,00

Altération du salicylure de potassium humide au contact de l'air, et acide mélanique.

J'ai eu déjà l'occasion de dire que lorsque l'on abandonne le salicylure de potassium un peu humide au contact de l'air, il s'altère promptement en se couvrant de taches qui sont d'abord vertes, et deviennent enfin tout-à-fait noires. Au bout de trois ou quatre jours, toute la masse est devenue noire. Si on fait l'expérience dans une éprouvette remplie d'oxigène, on voit le mercure monter à mesure que la réaction avance, et l'oxigène finit par disparaître entièrement sans qu'il se forme d'autre gaz. Dans un gaz qui ne contient pas d'oxigène, cette transformation n'a pas lieu. Elle est également nulle lorsque le gaz et la matière sont bien secs. Pour que la réaction se manifeste, il faut de temps en temps arroser la masse avec quelques gouttes d'eau.

Quand l'altération est achevée, la matière présente l'aspect d'une masse charbonneuse. En la traitant par l'eau à plusieurs reprises, il reste une poudre noire qui ressemble à du noir de fumée. Cette poudre est insipide,

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur celui du ballon plein d'air..............	0gr,421
Volume du ballon en centim. cubes........	233
Température de la vapeur marquée par le thermomètre à mercure 230° C., correspond. à	225° du
thermomètre à air.	
Température atmosphérique..............	13°
Pression..............................	0m,764
Air resté avec la vapeur..................	0,0

Densité de la vapeur ... 4,276

La densité que MM. Dumas et Mitscherlich, chacun de leur côté, ont trouvée pour la vapeur de l'acide benzoïque hydraté, est exactement la même que celle que je viens de trouver pour l'hydrure de salicyle. Dès lors, chaque volume de vapeur de ce dernier corps renferme :

7 vol.	vapeur de carbone......	= 2,9512
3	hydrogène..............	= 0,2064
1	oxigène................	= 1,1026
	1 vol. hydrure de salicyle	= 4,2602

comme l'acide benzoïque cristallisé.

La chimie présente peu de cas d'une isomérie aussi parfaite, où deux matières tout-à-fait distinctes ont à la fois la même composition élémentaire, le même poids atomique et la même condensation de leurs élémens à l'état de vapeur. Nous allons voir aussi que les combinaisons qui résultent de l'union de l'hydrure de salicyle avec les bases ont la même composition que les benzoates correspondans supposés anhydres.

On sait que suivant l'une des théories la plus généralement reçue parmi les chimistes, l'acide benzoïque est regardé comme l'oxide d'un radical composé, le benzoyle. Cette manière d'envisager l'arrangement moléculaire de ses élémens, s'accorde admirablement avec l'ensemble de ses réactions, et explique la stabilité remarquable dont ce corps jouit sous l'influence des agens les plus énergiques. L'hydrure de salicyle, au contraire, éprouve de profondes altérations de la part d'un grand nombre de corps, d'où résultent des composés nouveaux, mais d'une composition bien définie et liées par des relations simples avec celle de l'hydrure de salicyle.

Celui-ci n'entre pas en combinaison directe avec d'autres corps. Le chlore, le brôme, les oxides métalliques, en agissant sur lui, enlèvent un équivalent d'hydrogène, et un équivalent de chlore, de brôme ou de métal entrant à sa place, s'ajoute aux autres élémens de l'hydrure. Dans l'hydrure de salicyle, il y a par conséquent un équivalent d'hydrogène qui peut être remplacé par un équivalent d'un autre corps, et une autre partie qui demeure toujours invariable et qui entre dans une foule de combinaisons. C'est cette dernière que j'ai regardée comme un radical composé analogue au benzoyle ou plutôt au cyanogène, et pour rappeler son origine, je l'ai appelé *salicyle*.

L'hydrure de salicyle serait une combinaison du salicyle avec un équivalent d'hydrogène, et aurait pour formule $C^{28} H^{10} O^4 + H^2$. Ce corps est un véritable hydracide à radical composé, comme l'acide hydrocyanique. Les oxides métalliques agissent sur lui exactement de la même manière. Un équivalent d'hydrogène de

l'hydrure enlève l'oxigène de l'oxide, et il en résulte une combinaison du salicyle avec le métal. Maintenant, on conçoit pourquoi l'isomérie qui existe entre l'acide benzoïque et l'hydrure de salicyle se poursuit dans leurs combinaisons salines ; ou en d'autres termes, pourquoi les benzoates anhydres sont isomériques avec les salicylures métalliques correspondans $C^{28}\ H^{10}\ O^{3} + M\ O$ étant $=$ $C^{28}\ H^{10}\ O^{4} + M$.

D'où il résulte que l'hydrure de salicyle est à l'acide benzoïque hydraté, ce que l'acide oxalique $C^{4}\ O^{4} + H^{2}$, dans la manière de voir de M. Dulong, est au même corps tel qu'il est considéré aujourd'hui, $C^{4}\ O^{3} + H^{2}\ O$.

Salicylures métalliques.

Salicylure de potassium. — On peut se procurer cette combinaison avec la plus grande facilité. Il suffit, pour cela, de mêler l'hydrure de salicyle avec une dissolution très concentrée de potasse marquant à peu près 45°. B. En agitant le mélange avec une baguette en verre, l'huile se prend en une masse jaune cristalline qui se sépare de la liqueur alcaline en excès. On l'exprime rapidement entre des doubles de papier brouillard, et on la dissout dans une petite quantité d'alcool anhydre, à chaud. Par le refroidissement de la solution, le salicylure cristallise en tables carrées d'une grande régularité.

Le salicylure de potassium est d'une belle couleur jaune d'or ; il est gras au toucher, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et doué d'une réaction alcaline. S'il est bien sec, il ne s'altère pas au contact de l'air ; mais à

l'état humide il commence dans l'espace de quelques minutes à se couvrir de taches vertes d'abord, et ensuite noires. Cette altération se communique bientôt à toute la masse qui finit par devenir noire comme le noir de fumée. J'aurai l'occasion de revenir plus tard sur la nature de cette altération.

L'acide carbonique n'altère point le salicylure de potassium, ni à l'état sec, ni à l'état humide. Mais le plus grand nombre des autres acides le décomposent en mettant l'hydrure de salicyle en liberté. Sa dissolution aqueuse est colorée en violet foncé par les sels de peroxide de fer, sans donner de précipité. Elle est précipitée en jaune par les sels de plomb, d'argent, de protoxide et de peroxide de mercure, de manganèse, de baryte, etc.

Le salicylure de potassium contient une certaine quantité d'eau de cristallisation dont on ne parvient pas à le priver sans le décomposer en partie. L'eau qui se dégage quand on chauffe le salicylure de potassium est toujours accompagnée d'un peu d'hydrure de salicyle. Cette circonstance m'a empêché de déterminer avec rigueur son eau de cristallisation.

Le salicylure de potassium à l'état anhydre doit être composé d'un équivalent de salicyle et d'un équivalent de métal. En effet, par double décomposition, il donne des salicylures insolubles qui ont cette composition, et la liqueur qui reste est parfaitement neutre au papier.

Salicylure d'ammonium. — En mettant l'hydrure de salicyle en contact avec l'ammoniaque concentrée, le tout se prend en une belle masse jaune, cristalline, peu soluble dans l'eau. En faisant arriver du gaz ammoniac sur l'hydrure, les mêmes phénomènes se manifestent.

Dans ce dernier cas, le salicylure d'ammonium se présente sous forme d'aiguilles jaunes. Ce composé, exposé dans le vide et même à l'air libre, se détruit avec la plus grande rapidité. Il se dégage de l'ammoniaque et l'huile est mise en liberté. C'est pour cette circonstance que je n'ai pas déterminé sa composition par l'analyse directe. Mais on pourrait la déduire d'après le volume de gaz ammoniac qui est absorbé par un poids connu d'hydrure.

Salicylure de barium. — On peut préparer ce sel par double décomposition en versant une dissolution de chlorure de barium dans une solution concentrée de salicylure de potassium. Le salicylure de barium se précipite en poudre cristalline d'une belle couleur jaune. Un autre procédé consiste à saturer à chaud une dissolution de baryte avec l'hydrure de salicyle; le salicylure de barium cristallise par le refroidissement de la liqueur en aiguilles jaunes. Il est peu soluble dans l'eau, surtout à froid.

I. 0,522 salicylure de barium ont donné 0,292 sulfate de baryte. D'un autre côté,

0,650 du même ont produit par la combustion 0,200 eau et 0,898 acide carbonique.

D'après ces données, ce sel est composé de

		Théorie.	Analyse.
C^{28}........	1070,16	40,93	41,15 (1)
H^{14}........	87,36	3,34	3,41
O^{6}........	600,00	22,96	32,57
Ba........	856,88	32,77	32,87
	2614,40	100,00	100,00

(1) La quantité de carbone donnée par l'analyse n'est que de 38,22,

D'après cette composition, le salicylure de barium renfermerait deux atomes d'eau de cristallisation. Pour m'en assurer d'une manière directe, j'ai déterminé la perte que le sel éprouve en le chauffant jusqu'à 160° dans un courant d'air sec au moyen de l'appareil à dessiccation de M. Liebig.

1,237 salicylure de barium, desséché comme il vient d'être dit, ont perdu 0,110. Ce qui donne pour cent :

		Théorie.	Analyse.
$C^{28} H^{10} O^{4} + Ba =$	2389,44	91,4	91,2
$2Aq =$	224,96	8,6	8,8
	2614,40	100,0	100,0

Salicylure de cuivre. — Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à agiter l'hydrate de cuivre récemment précipité dans une dissolution d'hydrure de salicyle en excès. Dès que l'hydrate de cuivre rencontre la dissolution, sa couleur change et devient d'un beau vert pré. On jette sur un filtre la combinaison, on la lave avec un peu d'alcool, et on la dessèche au bain-marie. En cet état, le salicylure de cuivre se présente sous forme d'une poudre verte, très légère, d'une saveur cuivreuse et aromatique peu sensible, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. En le chauffant sur une lame de platine, au contact de l'air, il se dégage des vapeurs blanches abondantes, dont une partie, en se condensant sur les parties froides de la matière, forme un sublimé cristallin,

---

mais il faut ajouter à cette quantité celle qui est retenue par la baryte à l'état de carbonate. Cette dernière étant égale à 2,23, le total du carbone devient 41,15.

qui se composé de très petites paillettes douées d'un reflet irisé.

Un premier produit a donné pour

I. 0,326 matière, 0,082 oxide de cuivre.

0,466 du même ont produit 0,146 eau et 0,939 acide carbonique.

Voici les données analytiques d'un deuxième produit :

II. 0,310 matière ont laissé 0,079 oxide de cuivre.

0,466 matière ont donné 0,144 eau et 0,925 acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}.......	1070,16	55,50	55,75	54,94
H^{10}.......	62,40	3,24	3,47	3,42
O^{4}........	400,00	20,74	20,70	21,30
Cu	395,70	20,52	20,08	20,34
	1928,26	100,00	100,00	100,00

Acide salicylique ou oxide de salicyle.

Le seul procédé par lequel je sois parvenu à préparer ce corps, consiste à chauffer l'hydrure de salicyle avec un excès de potasse. Le mélange devient d'un rouge brun au commencement; mais il arrive une époque où le tout se décolore presque en entier. En même temps il se dégage beaucoup de gaz hydrogène, comme cela arrive pour l'hydrure de benzoyle traité de la même manière. Dès que le dégagement de l'hydrogène est

cessé, on retire la masse du feu, on la dissout dans l'eau et on y verse de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès dans la liqueur. L'acide salicylique se précipite sur-le-champ en houppes cristallines qui ont toute l'apparence de l'acide benzoïque. En le dissolvant dans l'eau chaude, on l'obtient parfaitement blanc, et cristallisé par le refroidissement du liquide.

L'acide salicylique est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il est volatil sans décomposition, et on le sublime avec la plus grande facilité. Dans cet état, il cristallise en longues aiguilles et ressemble beaucoup à l'acide benzoïque sublimé.

Il a une saveur un peu douceâtre qui irrite la gorge, rougit avec énergie le papier tournesol, et décompose les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique.

L'acide sulfurique concentré, mis en contact de l'acide salicylique, ne l'altère pas à froid. A chaud, le mélange se noircit et il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide nitrique concentré n'altère pas l'acide salicylique à froid; mais à peine chauffe-t-on le mélange qu'il se manifeste une réaction très vive, accompagnée de dégagement de vapeurs intenses. La liqueur est fortement colorée en jaune au commencement, mais en peu de temps elle a une couleur jaune pâle. Evaporée à consistance sirupeuse, elle était presque incolore. Par le repos, elle a laissé déposer de petits cristaux jaunes, d'une saveur très amère. Leur dissolution aqueuse avait un ton de couleur beaucoup plus intense que la matière solide. Ce produit de l'action de l'acide nitrique sur l'acide sa-

licylique m'a paru identique avec l'acide que l'on obtient en traitant de la même manière l'hydrure de salicyle. Mais je n'en suis pas sûr. La petite quantité de matière sur laquelle j'ai opéré m'ayant empêché de décider ce point.

L'acide salicylique contient un atome d'eau dont on le prive en le combinant avec les bases. Sa formule est par conséquent $C^{28} H^{10} O^{5} + H^{2} O$. Voici du reste les résultats de l'analyse de ce corps :

I. 0,307 acide cristallisé donnent 0,122 eau et 0,678 acide carbonique.

II. 0,350 du même produisirent 0,140 eau et 0,775 acide carbonique.

Ce qui donne en centièmes :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}	1070,16	61,32	61,10	61,27
H^{12}	74,88	4,29	4,41	4,43
O^{6}	600,00	34,39	34,43	34,33
	1745,04	100,00	100,00	100,00

J'ai préparé le salicylate d'argent en faisant digérer l'ammoniaque avec l'acide salicylique à la chaleur de l'ébullition. Après que tout l'excès d'ammoniaque fut chassé, on précipita la liqueur par le nitrate d'argent neutre; le salicylate d'argent se précipita sous forme d'une poudre blanche insoluble. Après l'avoir broyé, on l'a séché au bain-marie. Voici les résultats de son analyse :

0^{gr},420 salicylate d'argent ont donné 0,079 d'eau, et 0,530 d'acide carbonique.

0,307 du même ont laissé 0,133 d'argent métallique. Ces données conduisent à la composition suivante :

		Théorie.	Analyse.
C^{28}.......	1070,16	34,70	34,91
H^{10}.......	62,40	2,02	2,09
O^{5}.......	500,00	16,22	16,43
Ag O....	1451,51	47,06	46,57
	3084,17	100,00	100,00

Altération du salicylure de potassium humide au contact de l'air, et acide mélanique.

J'ai eu déjà l'occasion de dire que lorsque l'on abandonne le salicylure de potassium un peu humide au contact de l'air, il s'altère promptement en se couvrant de taches qui sont d'abord vertes, et deviennent enfin tout-à-fait noires. Au bout de trois ou quatre jours, toute la masse est devenue noire. Si on fait l'expérience dans une éprouvette remplie d'oxigène, on voit le mercure monter à mesure que la réaction avance, et l'oxigène finit par disparaître entièrement sans qu'il se forme d'autre gaz. Dans un gaz qui ne contient pas d'oxigène, cette transformation n'a pas lieu. Elle est également nulle lorsque le gaz et la matière sont bien secs. Pour que la réaction se manifeste, il faut de temps en temps arroser la masse avec quelques gouttes d'eau.

Quand l'altération est achevée, la matière présente l'aspect d'une masse charbonneuse. En la traitant par l'eau à plusieurs reprises, il reste une poudre noire qui ressemble à du noir de fumée. Cette poudre est insipide,

insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et dans les dissolutions des alcalis caustiques. Les acides versés dans une dissolution alcaline de cette matière en précipitent la matière noire avec ses propriétés. Elle décompose les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique. Chauffée sur une lame de platine, elle brûle sans flamme et sans laisser de résidu. J'appelle cette matière *acide mélanique*, à cause de sa couleur. J'ai préparé le mélanate d'argent en faisant digérer l'ammoniaque sur un excès d'acide mélanique, et en précipitant la dissolution ammoniacale par le nitrate d'argent parfaitement neutre. Le mélanate d'argent se précipite sous forme d'un dépôt noir et pesant. C'est ce sel que j'ai analysé de préférence pour établir la composition de l'acide mélanique. Voici les nombres que j'ai obtenus :

0,500 mélanate d'argent ont donné 0,088 eau et 0,500 acide carbonique.

0,200 du même ont laissé 0,096 argent.

La composition du mélanate d'argent, calculée d'après ces données, s'accorde avec la formule $C^{20}\ H^{8}\ O^{5} + Ag\ O$.

On a en effet :

		Théorie.	
C^{20}	764,40	27,63	27,67
H^{8}	49,92	1,71	1,95
O^{5}	500,00	18,18	18,82
Ag O.......	1451,61	52,48	51,56
	2765,93	100,00	100,00

L'acide libre a donné

I. 0,350 matière, 0,127 eau et 0,722 acide carbonique.

II. 0,325 matière, 0,674 acide carbonique.

D'où l'on tire pour cent parties :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{20}	764,40	58,16	57,08	57,40
H^{8}.......	49,92	3,80	4,01	»
O^{5}	500,00	38,04	38,91	»
	1314,32	100,00	100,00	

Pour connaître ce qu'étaient devenus les autres élémens du salicylure de potassium, j'ai examiné la solution aqueuse provenant du traitement de la masse charbonneuse par l'eau.

Elle est parfaitement neutre au papier. Evaporée, elle laissa un résidu salin presque tout-à-fait blanc, déliquescent, qui, brûlé sur une lame de platine, donne du carbonate de potasse. Cette dissolution n'est pas précipitée, ni par les sels de chaux, ni par les sels de baryte, ni par l'acétate de plomb. Le nitrate d'argent et le protonitrate de mercure y occasionnent un précipité blanc, floconneux. D'après ces essais, il résulterait qu'elle contient de l'acétate de potasse. Pour écarter toute incertitude, j'ai mêlé une partie de cette dissolution avec de l'acide sulfurique en léger excès. Le mélange fut distillé jusqu'aux quatre-cinquièmes environ. La liqueur distillée avait une faible odeur de vinaigre; on y ajouta de l'hydrate de baryte en excès. L'excès de la baryte fut précipité par un courant d'acide carbonique. La solution, après avoir bouilli pendant quelques minutes, fut évaporée. Il resta une masse sa-

l'hydrure enlève l'oxigène de l'oxide, et il en résulte une combinaison du salicyle avec le métal. Maintenant, on conçoit pourquoi l'isomérie qui existe entre l'acide benzoïque et l'hydrure de salicyle se poursuit dans leurs combinaisons salines; ou en d'autres termes, pourquoi les benzoates anhydres sont isomériques avec les salicylures métalliques correspondans $C^{28}\ H^{10}\ O^{3} + M\ O$ étant $=$ $C^{28}\ H^{10}\ O^{4} + M$.

D'où il résulte que l'hydrure de salicyle est à l'acide benzoïque hydraté, ce que l'acide oxalique $C^{4}\ O^{4} + H^{2}$, dans la manière de voir de M. Dulong, est au même corps tel qu'il est considéré aujourd'hui, $C^{4}\ O^{3} + H^{2}\ O$.

Salicylures métalliques.

Salicylure de potassium. — On peut se procurer cette combinaison avec la plus grande facilité. Il suffit, pour cela, de mêler l'hydrure de salicyle avec une dissolution très concentrée de potasse marquant à peu près 45°. B. En agitant le mélange avec une baguette en verre, l'huile se prend en une masse jaune cristalline qui se sépare de la liqueur alcaline en excès. On l'exprime rapidement entre des doubles de papier brouillard, et on la dissout dans une petite quantité d'alcool anhydre, à chaud. Par le refroidissement de la solution, le salicylure cristallise en tables carrées d'une grande régularité.

Le salicylure de potassium est d'une belle couleur jaune d'or; il est gras au toucher, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et doué d'une réaction alcaline. S'il est bien sec, il ne s'altère pas au contact de l'air; mais à

l'état humide il commence dans l'espace de quelques minutes à se couvrir de taches vertes d'abord, et ensuite noires. Cette altération se communique bientôt à toute la masse qui finit par devenir noire comme le noir de fumée. J'aurai l'occasion de revenir plus tard sur la nature de cette altération.

L'acide carbonique n'altère point le salicylure de potassium, ni à l'état sec, ni à l'état humide. Mais le plus grand nombre des autres acides le décomposent en mettant l'hydrure de salicyle en liberté. Sa dissolution aqueuse est colorée en violet foncé par les sels de peroxide de fer, sans donner de précipité. Elle est précipitée en jaune par les sels de plomb, d'argent, de protoxide et de peroxide de mercure, de manganèse, de baryte, etc.

Le salicylure de potassium contient une certaine quantité d'eau de cristallisation dont on ne parvient pas à le priver sans le décomposer en partie. L'eau qui se dégage quand on chauffe le salicylure de potassium est toujours accompagnée d'un peu d'hydrure de salicyle. Cette circonstance m'a empêché de déterminer avec rigueur son eau de cristallisation.

Le salicylure de potassium à l'état anhydre doit être composé d'un équivalent de salicyle et d'un équivalent de métal. En effet, par double décomposition, il donne des salicylures insolubles qui ont cette composition, et la liqueur qui reste est parfaitement neutre au papier.

Salicylure d'ammonium. — En mettant l'hydrure de salicyle en contact avec l'ammoniaque concentrée, le tout se prend en une belle masse jaune, cristalline, peu soluble dans l'eau. En faisant arriver du gaz ammoniac sur l'hydrure, les mêmes phénomènes se manifestent.

Dans ce dernier cas, le salicylure d'ammonium se présente sous forme d'aiguilles jaunes. Ce composé, exposé dans le vide et même à l'air libre, se détruit avec la plus grande rapidité. Il se dégage de l'ammoniaque et l'huile est mise en liberté. C'est pour cette circonstance que je n'ai pas déterminé sa composition par l'analyse directe. Mais on pourrait la déduire d'après le volume de gaz ammoniac qui est absorbé par un poids connu d'hydrure.

Salicylure de barium. — On peut préparer ce sel par double décomposition en versant une dissolution de chlorure de barium dans une solution concentrée de salicylure de potassium. Le salicylure de barium se précipite en poudre cristalline d'une belle couleur jaune. Un autre procédé consiste à saturer à chaud une dissolution de baryte avec l'hydrure de salicyle; le salicylure de barium cristallise par le refroidissement de la liqueur en aiguilles jaunes. Il est peu soluble dans l'eau, surtout à froid.

I. 0,522 salicylure de barium ont donné 0,292 sulfate de baryte. D'un autre côté,

0,650 du même ont produit par la combustion 0,200 eau et 0,898 acide carbonique.

D'après ces données, ce sel est composé de

		Théorie.	Analyse.
C^{28}........	1070,16	40,93	41,15 (1)
H^{14}........	87,36	3,34	3,41
O^{6}........	600,00	22,96	32,57
Ba........	856,88	32,77	32,87
	2614,40	100,00	100,00

(1) La quantité de carbone donnée par l'analyse n'est que de 38,22.

D'après cette composition, le salicylure de barium renfermerait deux atomes d'eau de cristallisation. Pour m'en assurer d'une manière directe, j'ai déterminé la perte que le sel éprouve en le chauffant jusqu'à 160° dans un courant d'air sec au moyen de l'appareil à dessiccation de M. Liebig.

1,237 salicylure de barium, desséché comme il vient d'être dit, ont perdu 0,110. Ce qui donne pour cent :

		Théorie.	Analyse.
$C^{28} H^{10} O^4 + Ba =$	2389,44	91,4	91,2
$2Aq =$	224,96	8,6	8,8
	2614,40	100,0	100,0

Salicylure de cuivre. — Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à agiter l'hydrate de cuivre récemment précipité dans une dissolution d'hydrure de salicyle en excès. Dès que l'hydrate de cuivre rencontre la dissolution, sa couleur change et devient d'un beau vert pré. On jette sur un filtre la combinaison, on la lave avec un peu d'alcool, et on la dessèche au bain-marie. En cet état, le salicylure de cuivre se présente sous forme d'une poudre verte, très légère, d'une saveur cuivreuse et aromatique peu sensible, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. En le chauffant sur une lame de platine, au contact de l'air, il se dégage des vapeurs blanches abondantes, dont une partie, en se condensant sur les parties froides de la matière, forme un sublimé cristallin,

mais il faut ajouter à cette quantité celle qui est retenue par la baryte à l'état de carbonate. Cette dernière étant égale à 2,23, le total du carbone devient 41,15.

qui se compose de très petites paillettes douées d'un reflet irisé.

Un premier produit a donné pour

I. 0,326 matière, 0,082 oxide de cuivre.

0,466 du même ont produit 0,146 eau et 0,939 acide carbonique.

Voici les données analytiques d'un deuxième produit :

II. 0,310 matière ont laissé 0,079 oxide de cuivre.

0,466 matière ont donné 0,144 eau et 0,925 acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}.......	1070,16	55,50	55,75	54,94
H^{10}.......	62,40	3,24	3,47	3,42
O^{4}........	400,00	20,74	20,70	21,30
Cu	395,70	20,52	20,08	20,34
	1928,26	100,00	100,00	100,00

Acide salicylique ou oxide de salicyle.

Le seul procédé par lequel je sois parvenu à préparer ce corps, consiste à chauffer l'hydrure de salicyle avec un excès de potasse. Le mélange devient d'un rouge brun au commencement ; mais il arrive une époque où le tout se décolore presque en entier. En même temps il se dégage beaucoup de gaz hydrogène, comme cela arrive pour l'hydrure de benzoyle traité de la même manière. Dès que le dégagement de l'hydrogène est

cessé, on retire la masse du feu, on la dissout dans l'eau et on y verse de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès dans la liqueur. L'acide salicylique se précipite sur-le-champ en houppes cristallines qui ont toute l'apparence de l'acide benzoïque. En le dissolvant dans l'eau chaude, on l'obtient parfaitement blanc, et cristallisé par le refroidissement du liquide.

L'acide salicylique est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il est volatil sans décomposition, et on le sublime avec la plus grande facilité. Dans cet état, il cristallise en longues aiguilles et ressemble beaucoup à l'acide benzoïque sublimé.

Il a une saveur un peu douceâtre qui irrite la gorge, rougit avec énergie le papier tournesol, et décompose les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique.

L'acide sulfurique concentré, mis en contact de l'acide salicylique, ne l'altère pas à froid. A chaud, le mélange se noircit et il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide nitrique concentré n'altère pas l'acide salicylique à froid; mais à peine chauffe-t-on le mélange qu'il se manifeste une réaction très vive, accompagnée de dégagement de vapeurs intenses. La liqueur est fortement colorée en jaune au commencement, mais en peu de temps elle a une couleur jaune pâle. Evaporée à consistance sirupeuse, elle était presque incolore. Par le repos, elle a laissé déposer de petits cristaux jaunes, d'une saveur très amère. Leur dissolution aqueuse avait un ton de couleur beaucoup plus intense que la matière solide. Ce produit de l'action de l'acide nitrique sur l'acide sa-

licylique m'a paru identique avec l'acide que l'on obtient en traitant de la même manière l'hydrure de salicyle. Mais je n'en suis pas sûr. La petite quantité de matière sur laquelle j'ai opéré m'ayant empêché de décider ce point.

L'acide salicylique contient un atome d'eau dont on le prive en le combinant avec les bases. Sa formule est par conséquent $C^{28} H^{10} O^{5} + H^{2} O$. Voici du reste les résultats de l'analyse de ce corps :

I. 0,307 acide cristallisé donnent 0,122 eau et 0,678 acide carbonique.

II. 0,350 du même produisirent 0,140 eau et 0,775 acide carbonique.

Ce qui donne en centièmes :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}.......	1070,16	61,32	61,10	61,27
H^{12}.......	74,88	4,29	4,41	4,43
O^{6}.......	600,00	34,39	34,43	34,33
	1745,04	100,00	100,00	100,00

J'ai préparé le salicylate d'argent en faisant digérer l'ammoniaque avec l'acide salicylique à la chaleur de l'ébullition. Après que tout l'excès d'ammoniaque fut chassé, on précipita la liqueur par le nitrate d'argent neutre; le salicylate d'argent se précipita sous forme d'une poudre blanche insoluble. Après l'avoir broyé, on l'a séché au bain-marie. Voici les résultats de son analyse :

$0^{gr},420$ salicylate d'argent ont donné 0,079 d'eau, et 0,530 d'acide carbonique.

0,307 du même ont laissé 0,133 d'argent métallique. Ces données conduisent à la composition suivante :

		Théorie.	Analyse.
C^{28}.......	1070,16	34,70	34,91
H^{10}.......	62,40	2,02	2,09
O^{5}.......	500,00	16,22	16,43
Ag O....	1451,51	47,06	46,57
	3084,17	100,00	100,00

Altération du salicylure de potassium humide au contact de l'air, et acide mélanique.

J'ai eu déjà l'occasion de dire que lorsque l'on abandonne le salicylure de potassium un peu humide au contact de l'air, il s'altère promptement en se couvrant de taches qui sont d'abord vertes, et deviennent enfin tout-à-fait noires. Au bout de trois ou quatre jours, toute la masse est devenue noire. Si on fait l'expérience dans une éprouvette remplie d'oxigène, on voit le mercure monter à mesure que la réaction avance, et l'oxigène finit par disparaître entièrement sans qu'il se forme d'autre gaz. Dans un gaz qui ne contient pas d'oxigène, cette transformation n'a pas lieu. Elle est également nulle lorsque le gaz et la matière sont bien secs. Pour que la réaction se manifeste, il faut de temps en temps arroser la masse avec quelques gouttes d'eau.

Quand l'altération est achevée, la matière présente l'aspect d'une masse charbonneuse. En la traitant par l'eau à plusieurs reprises, il reste une poudre noire qui ressemble à du noir de fumée. Cette poudre est insipide,

M. Dumas. Dans les deux expériences que je vais rapporter, j'ai constaté l'absence du deutoxide d'azote dans le gaz mesuré :

I. 0,600 de chlorosamide ont produit 33,5 centimètres cubes de gaz saturé d'humidité à 15°, sous la pression $0^m,752$.

II. 0,600 idem ont donné 33 centimètres cubes de gaz saturé d'humidité à 15°,5, sous la pression $0^m,751$.

Cent parties renferment d'après ces données :

	I.	II.
Azote	6,50	6,39

Pour le chlore :

I. 0,600 matière ont donné 0,522 chlorure d'argent.

Ce qui correspond à :

Chlore	22,69

La formule qui s'accorde le mieux avec cette composition est celle-ci :

C^{28}	1070,16	56,52
H^{10}	62,40	3,30
O^2.........	200,00	10,57
$Az^{4/3}$.......	118,00	6,23
Ch^2.........	442,65	23,38
	1893,21	100,00

L'ammoniaque agit sur le brômure de salicyle exactement de la même manière que sur le chlorure, et il en résulte de l'eau et de la *brômosamide*, dont la composition est correspondante à celle de la chlorosamide. Ces deux matières se ressemblent tellement par leurs caractères et par leurs réactions, qu'il serait impossible de les

distinguer autrement que par l'analyse. Il serait tout-à-fait superflu d'insister sur ses propriétés. Tout ce qui vient d'être dit sur les caractères et les réactions de la chlorosamide s'applique sans restriction à l'autre.

Je passe par conséquent à sa composition.

I. 0,317 brômosamide ont donné 0,077 eau et 0,499 acide carbonique.

II. 0,500 idem ont produit 0,120 eau et 0,787 acide carbonique.

D'un autre côté,

0,800 brômosamide ont produit 0,762 brômure d'argent.

0,504 du même donnèrent 21,5 centimètres cubes de gaz azote saturé d'humidité à 13°,5 et sous la pression $0^m,759$.

Ces données conduisent à la formule $C^{28}\ H^{10}\ O^2\ Az^{4/3}\ Br^2$. On a en effet en centièmes :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}........	1070,16	44,06	43,56	43,55
H^{10}........	62,40	2,56	2,69	2,66
O^2.........	200,00	8,25	8,68	»
$Az^{4/3}$.......	118,00	4,86	5,07	»
Br^2........	978,31	40,27	40,00	»
	2428,87	100,00	100,00	

Salicine combinée.

J'ai fait un grand nombre de tentatives pour combiner la salicine avec un corps d'un poids atomique connu,

afin de pouvoir établir sur la composition de la combinaison le poids atomique de la salicine elle-même. Il résulte de mes expériences que les acides, l'ammoniaque, ainsi que les oxides du plus grand nombre des métaux, ne se combinent pas avec la salicine.

De tous les corps que j'ai essayés, l'oxide de plomb est le seul qui peut s'unir directement avec la salicine.

Pour obtenir ce composé, j'ai versé quelques gouttes d'ammoniaque dans une dissolution concentrée et chaude de salicine. Ensuite, j'ai ajouté goutte à goutte de l'acétate de plomb tribasique, qui occasionna un précipité blanc volumineux. J'ai arrêté l'addition du sel de plomb lorsque la moitié environ de la salicine était précipitée. Le dépôt, recueilli sur un filtre et lavé à l'abri du contact de l'air avec de l'eau précédemment bouillie, est la combinaison de la salicine avec l'oxide de plomb. Le salicinate de plomb ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche, légère, qui ressemble à l'amidon. Sa saveur, douceâtre et amère à la fois, rappelle celle de ses composans. Il est soluble dans l'acide acétique et dans une dissolution de potasse. Les acides, même les plus faibles, le décomposent avec la plus grande facilité en mettant la salicine en liberté, qu'on peut retirer à l'état cristallisé par un traitement convenable. L'acide sulfurique concentré lui communique une couleur rouge intense, comme cela a lieu pour la salicine elle-même.

Le salicinate de plomb ne perd pas d'eau quand on le chauffe à une température de 200 degrés.

Pour constater si la salicine combinée avec l'oxide de plomb avait la même composition qu'à l'état libre, j'ai déterminé la quantité d'oxide du salicinate de plomb par

le procédé de M. Berzélius, et j'en ai brûlé une autre partie avec l'oxide de cuivre. L'eau et l'acide carbonique furent recueillis et pesés. Voici les résultats de mes analyses :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Salicine combinée	0,357	0,361	0,337	0,299	0,309
Eau............	0,183	0,193	0,179	0,155	0,159
Acide carbonique.	0,781	0,785	0,731	»	»

D'où on tire pour cent parties la composition suivante :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone.....	60,57	60,16	60,02	»	»
Hydrogène...	5,68	5,93	5,88	5,8	5,7
Oxigène.....	33,75	33,91	34,10	»	»
	100,00	100,00	100,00		

D'un autre côté, en déterminant la quantité d'oxide de plomb sur quatre produits différens, j'ai obtenu :

	I.	II.	III.	IV.
Salicinate de plomb	0,612	0,689	0,601	0,543
Oxide de plomb....	0,167	0,238	0,223	0,044
Plomb métallique..	0,205	0,187	0,148	0,272

D'après ces données, cent parties de salicinate de plomb renferment :

	I.	II.	II.	IV.
Oxide de plomb...	63,36	63,40	63,63	62,06

Si on cherche par le calcul le rapport qui existe entre l'oxigène de la salicine anhydre et celui de l'oxide de plomb dans le salicinate, on trouve que 100 parties de salicine anhydre contiennent 33,92 oxigène, d'après la moyenne des analyses rapportées.

III. 0,400 du même ont fourni 0,116 eau et 0,778 acide carbonique.

Ces nombres traduits en centièmes donnent :

	I.	II.	III.
Carbone......	54,12	53,78	53,82
Hydrogène....	3,24	3,46	3,21
Oxigène } Chlore }......	42,64	42,76	42,97
	100,00	100,00	100,00

Pour déterminer le chlore, on a décomposé le chlorure de salicyle en faisant passer sa vapeur sur une colonne de chaux chauffée au rouge.

I. 0,645 de chlorure de salicyle ont donné 0,591 chlorure d'argent.

III. 0,600 du même ont donné 0,536 chlorure d'argent.

Ce qui donne pour cent parties de chlorure de salicyle :

	I.	II.
Chlore......	22,60	22,04

Sa composition calculée serait :

C^{28}........	1070,16	54,18
H^{10}........	62,40	3,16
O^{4}.........	400,00	20,25
Ch^{2}........	442,65	22,41
	1975,21	100,00

Le chlorure de salicyle se combine directement avec les alcalis et les oxides métalliques. La combinaison avec

la potasse s'obtient en dissolvant le chlorure de salicyle à chaud dans la plus petite quantité possible d'une dissolution de potasse à 45° B. Par le repos de la solution, la combinaison cristallise en paillettes rouges groupées en masses radiées.

Le composé barytique s'obtient par double décomposition à l'aide de la combinaison précédente. Il a l'aspect d'une poudre jaune cristalline et paraît composé d'après la formule $C^{28} H^{10} O^4 Ch^2 + Ba O$. Voici quelques résultats analytiques, qui s'accordent avec cette composition :

Un premier produit a donné pour

I. 0,765 matière, 0,372 sulfate de baryte.

1,032 id. 0,627 chlorure d'argent.

Un autre produit pour

II. 0,421 de matière, donna 0,204 sulfate de baryte.

Ce qui fait en centièmes :

		Théorie.	Expérience. I.	Expérience. II.
C^{28}	1070,16	36,50	»	»
H^{10}	62,40	2,12	»	»
O^4	400,00	13,66	»	»
Ch^2	442,65	15,09	14,98	»
Ba	956,88	32,63	31,91	31,94
	2932,09	100,00		

L'ammoniaque ne paraît pas se combiner directement avec le chlorure de salicyle; mais il exerce sur lui une action très remarquable que je décrirai à part.

Brômure de salicyle.

Le brômure de salicyle se prépare en mettant le brôme en contact avec l'hydrure de salicyle. Le mélange s'échauffe et il se dégage beaucoup d'acide hydrobrômique. Par le refroidissement, le tout se prend en masse cristalline qu'on purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool. Le brômure de salicyle cristallise en petites aiguilles tout-à-fait incolores. Ses propriétés ne diffèrent nullement de celles du chlorure de salicyle, et il se comporte exactement de la même manière avec les alcalis fixes et avec l'ammoniaque.

Par l'analyse élémentaire, j'ai trouvé que

I. 0,500 de brômure de salicyle donnent 0,117 eau et 0,765 acide carbonique.

II. 0,400 brômure de salicyle donnent 0,089 eau et 0,608 acide carbonique.

D'après ces données, cent parties de brômure renferment :

	I.	II.
Carbone........	42,33	42,05
Hydrogène......	2,59	2,47
Oxigène, Brôme	55,08	55,48
	100,00	100,00

D'un autre côté,

0,582 brômure de salicyle ont donné 0,539 brômure d'argent. Ce qui fait sur cent parties :

Brôme...... 38,88.

faites avec des produits préparés par l'acide hydrochlorique ou l'acide sulfurique très étendus et à chaud. Je désigne ce corps par la dénomination de *salirétine*, qui rappelle sa nature et son origine à la fois. Sa couleur est un peu variable suivant le degré de pureté de la salicine employée et suivant la concentration de l'acide. En général, plus l'acide est dilué et plus le produit qu'on obtient a les caractères d'un corps pur.

La salirétine est insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, soluble, au contraire, dans l'alcool, dans l'éther et dans l'acide acétique concentré. L'eau la précipite de ces dissolutions. La potasse et la soude caustiques dissolvent aussi la salirétine et la dissolution n'est pas précipitée par l'eau. Les acides en précipitent la salirétine sous forme d'un corps gélatineux blanc. L'acide carbonique lui-même opère cette décomposition.

L'acide sulfurique concentré mis en contact avec la salirétine la colore en rouge de sang. L'acide nitrique concentré la transforme à l'aide de l'ébullition en acide carbazotique sans acide oxalique.

J'ai fait plusieurs analyses de la salirétine. Un produit qui était presque tout-à-fait incolore fut analysé après avoir été fondu.

I. 0gr,504 salirétine ont donné 0,264 eau et 1,249 acide carbonique.

II. 0,309 salirétine ont produit 0,168 eau et 0,766 acide carbonique.

III. 0,380 salirétine donnent 0,947 acide carbonique.

D'où on tire la composition suivante pour cent parties :

mettre de nouveau à l'action du gaz ammoniac. Ce traitement terminé, on retire la masse jaune, on la dissout dans l'alcool anhydre, ou mieux encore, dans l'éther chaud et anhydre. Par le refroidissement, on obtient de beaux cristaux jaunes à reflets irisés. J'appelle *chlorosamide* le corps ainsi purifié. Si avant de le soumettre à la cristallisation on le lave à l'eau froide, on ne parvient pas à retirer de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et la liqueur aqueuse est sans action sur le nitrate d'argent. J'ai analysé la matière brute et le produit purifié par cristallisation, et les résultats de l'analyse se confondent. D'où on peut conclure que le corps qui résulte de l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de salicyle est un composé homogène et unique. De là résulte que l'ammoniaque enlève de l'oxigène au chlorure de salicyle et non pas du chlore, car il se produit de l'eau et non pas de l'hydrochlorate d'ammoniaque. Ce fait est en contradiction avec le degré connu des affinités relatives du chlore et de l'oxigène pour l'hydrogène; et au premier abord je n'ai pas hésité à l'attribuer à une erreur d'observation provenant d'une dessiccation imparfaite des matières employées. Aussi, j'ai répété plusieurs fois l'expérience citée en multipliant les précautions pour écarter toute incertitude provenant de la présence de l'eau hygroscopique. Le chlorure de salicyle a été desséché par un séjour de vingt-quatre heures dans le vide de la machine pneumatique, à côté d'une capsule contenant de l'acide sulfurique. L'ammoniaque n'arrivait sur la matière qu'après avoir traversé un long tube rempli de potasse caustique en morceaux. Le résultat de l'expérience a été toujours le même : il se produisit, comme

dans le premier cas, de l'eau et de la chlorosamide.

La chlorosamide est une matière jaune cristallisée en petites paillettes, insipide, presque insoluble dans l'eau. Cependant, ce liquide devient jaune après être resté en contact avec elle. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud L'alcool anhydre la dissout sans l'altérer; mais l'alcool aqueux et chaud en dégage de l'ammoniaque.

La chlorosamide possède en outre la propriété de régénérer les corps par lesquels elle a été produite; c'est-à-dire l'ammoniaque et le chlorure de salicyle en s'appropriant les élémens de l'eau. Pour opérer cette transformation, il suffit de la chauffer dans une liqueur acide ou alcaline. En opérant dans un tube bouché, un peu long, il se produit dans le premier cas un sel ammoniacal, et le chlorure de salicyle se condense sous forme d'un sublimé cristallin dans les parties supérieures du tube. Dans l'autre, il se dégage de l'ammoniaque, et le chlorure de salicyle reste combiné avec l'alcali.

En faisant l'analyse de la chlorosamide, on a :

I. 0,532 de chlorosamide ont produit 0,165 eau et 1,080 acide carbonique.

Ce qui fait en centièmes :

Carbone........	56,17
Hydrogène......	3,43
Oxigène, Azote, Chlore	40,27
	100,00

L'azote a été déterminé par le procédé connu de

tre d'une cristallisation mamelonnée qui s'étend bientôt à toute la masse. Cette substance, dissoute dans l'eau et mise en contact avec la levure de bierre, ne tarde pas à subir la fermentation vineuse. Les alcalis caustiques, chauffés avec elle, lui communiquent une couleur de chocolat foncée. Il résulte de l'ensemble de ces réactions que cette matière est identique avec le sucre de raisin. Pour plus de certitude, j'en ai fait une analyse élémentaire dont voici les données :

0,510 matière ont donné 0,343 eau et 0,672 acide carbonique.

Ce qui fait en centièmes :

Carbone.........	36,3
Hydrogène.......	7,4
Oxigène........	56,3
	100,0

Action du chlore.

Quand on fait arriver un courant de gaz chlore dans la salicine délayée dans l'eau, celle-ci commence par se dissoudre ; en même temps, la liqueur devient de plus en plus acide et se colore en jaune orangé. En continuant à faire passer du chlore, il arrive une époque où la solution se trouble tout d'un coup par la production d'une matière jaune cristalline qui apparaît dans le sein de la liqueur. Cette substance, séparée du liquide par filtration, lavée à l'eau froide et séchée, se présente sous forme d'une masse jaune nacrée composée de cristaux microscopiques. Elle est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool ab-

solu, plus soluble dans l'alcool aqueux. Son odeur est désagréable et toute particulière. Sa saveur est poivrée et rappelle son odeur. Chauffée dans une cornue, elle fond d'abord en un liquide jaunâtre et se décompose ensuite. A la distillation, il passe une eau acide contenant de l'acide hydrochlorique, et en outre, une matière huileuse presque incolore. Dans la cornue, il reste du charbon.

Cette matière, brûlée par l'oxide de cuivre, a donné pour

I. 0,382 matière, 0,142 eau et 0,500 acide carbonique.

II. 0,500 matière, 0,200 eau et 0,779 acide carbonique.

III. 0,436 matière, 0,135 eau et 0,765 acide carbonique.

D'où on tire :

	I.	II.	III.
Carbone	42,73	42,68	42,67
Hydrogène	4,12	4,39	4,36
Oxigène / Chlore	53,15	52,93	52,97
	100,00	100,00	100,00

I. 1,050 matière ont produit 0,965 chlorure d'argent fondu.

II. 1,026 matière ont donné 0,968 chlorure d'argent fondu.

La quantité de chlore pour cent de matière calculée d'après ces données est :

I.	II.
22,67	23,27

Cette composition s'accorde avec la formule .

C^{42}	1607,24	42,94
H^{24}	149,76	4,00
Ch^{4}	885,30	23,65
O^{11}	1100,00	29,41
	3742,30	100,00

D'où résulte que sous l'influence du chlore la salicine perd quatre atomes d'hydrogène et gagne quatre atomes de chlore.

Si au lieu d'opérer de la manière qui vient d'être dite, on chauffe à une température de 60° environ le mélange dans lequel le chlore arrive pendant toute la durée de l'opération, il se produit un liquide oléagineux, rouge, qui se rassemble au fond. Cette nouvelle matière, après s'être refroidie, a la consistance de la térébenthine; elle possède une saveur âcre et poivrée comme celle de la substance précédemment décrite. Elle est insoluble dans l'eau et dans les acides. Soluble, au contraire, dans l'alcool, l'éther, et dans les dissolutions alcalines. Cette matière, après avoir été desséchée par un séjour prolongé dans le vide à côté de l'acide sulfurique, a été analysée. Voici les données des analyses :

I. 0,756 matière ont produit 0,193 eau et 1,036 acide carbonique.

II. 0,640 du même ont donné 0,153 eau et 0,888 acide carbonique.

III. 0,530 du même ont donné 0,798 chlorure d'argent.

D'où on tire la composition suivante en cent parties :

	I.	II.	III.
Carbone.........	37,92	38,39	»
Hydrogène......	2,83	2,65	»
Chlore.........	»	»	37,14
Oxigène........			

Cette composition s'accorde assez bien avec la formule $C^{42} H^{17} Ch^{7} O^{9}$, laquelle indiquerait que la salicine se déshydrate pendant cette réaction, et que la salicine anhydre à son tour, sous l'influence du chlore, perd sept atomes d'hydrogène et dégage sept atomes de chlore à sa place. En effet, $C^{42} H^{24} O^{9} - H^{7} + Ch^{7} = C^{42} H^{17} Ch^{7}$ P^{9}. La composition, calculée d'après cette formule serait :

C^{42}.......	1607,24	38,61
H^{17}.......	106,08	2,55
Ch^{7}.......	1549,27	37,22
O^{9}........	900,00	21,62
	4162,59	100,00

Quoique ces nombres s'accordent d'une manière satisfaisante avec ceux donnés par l'expérience, je dois ajouter que les analyses rapportées ont été faites sur le même produit, n'ayant pas eu le temps de les répéter sur des produits différens.

Note sur l'Huile essentielle des fleurs de Reine des Prés (Spiræa Ulmaria);

PAR M. J. DUMAS.

L'eau distillée des fleurs de spiræa offre des caractères remarquables qui ont été mis en évidence par M. Pagenstecher, pharmacien à Berne. En étudiant ce produit, l'habile chimiste que je viens de citer a été conduit à découvrir l'huile essentielle qui donne à cette eau les propriétés qui la distinguent, et à s'assurer que cette huile, tout comme l'eau elle-même, éprouve de la part des réactifs une action propre à y faire supposer l'existence d'un de ces corps que l'on est convenu de regarder maintenant comme des radicaux organiques.

Ces expériences, remarquables par leur netteté et leur exactitude, furent reprises par M. Lœwig, professeur de chimie à Zurich. Ce dernier fit l'analyse de l'huile, celle de ses principales combinaisons, et il en tira cette conséquence que l'huile de spiræa devait être envisagée comme un hydracide ayant pour formule $C^{24}\ H^{10}\ O^{4}\ H^{2}$. Cette formule se trouvait appuyée sur des analyses si variées, que l'on pouvait regarder toute recherche ultérieure à ce sujet comme étant superflue.

C'est donc par un simple sentiment de curiosité que, me trouvant à Berne dans ces derniers temps, je demandai à M. Pagenstecher de vouloir bien me montrer les produits dont on lui doit la découverte. Mais à peine m'eut-il présenté l'huile de spiræa, que je fus

frappé de son extrême analogie avec l'huile extraite de la salicine par M. Piria. Un examen ultérieur n'a fait que confirmer ce premier aperçu. J'en présente ici les résultats, tout en regrettant que la très faible quantité d'huile de spiræa que M. Pagenstecher a pu mettre à ma disposition ne m'ait permis d'exécuter qu'un très petit nombre d'analyses.

L'huile de spiræa n'est pas un corps homogène, à ce que pense M. Pagenstecher, dont l'opinion doit suffire pour faire admettre le fait que je n'ai pu vérifier; ce qui eût exigé de grandes quantités d'huile. Une portion se combine avec la potasse, l'autre refuse de s'y unir. Cette dernière, qui se trouve mêlée à la première en très faible proportion, est plus légère que l'eau. L'autre est plus pesante, et c'est à elle que s'applique mon opinion sur l'identité de l'huile de spiræa avec l'huile de la salicine.

Voici sur quoi elle se fonde :

1° Les deux huiles ont la même odeur à peu près, et l'analogie à cet égard devient plus frappante encore quand on combine l'huile de spiræa avec la potasse, que l'on comprime les cristaux obtenus et que l'on met en liberté l'huile acide au moyen de l'acide tartrique.

2° Ces deux huiles se dissolvent dans l'eau l'une et l'autre, et communiquent à ce liquide la propriété de colorer les sels de peroxide de fer et rouge violet. La nuance est tellement identique, qu'en exécutant des expériences comparatives on ne saurait distinguer les deux liquides l'un de l'autre.

3° Mêlée d'une forte solution de potasse, l'huile de spiræa se concrète tout-à-coup. Elle fournit ainsi un sel

jaune qui, exprimé, puis dissous dans l'alcool bouillant, laisse déposer par le refroidissement des lames cristallisées d'une belle nuance jaune. Celles-ci exposées à l'air s'y colorent promptement en gris noirâtre.

L'huile de la salicine se comporte exactement de la même manière.

4° J'ai agité la solution aqueuse de l'huile de spiræa avec de l'hydrate de cuivre, et j'ai obtenu un abondant dépôt floconneux d'un vert jaunâtre.

L'huile de la salicine se comporte de même, et les précipités se confondent exactement par toutes leurs propriétés.

5° En traitant l'huile de spiræa par l'acide nitrique, on obtient deux produits distincts : l'un jaune et l'autre incolore, absolument semblables à ceux que l'huile de la salicine fournit en pareille circonstance.

6° Enfin, j'ai fait passer un courant de chlore dans l'huile de spiræa, et j'ai vu cette huile se colorer d'abord en violet ; mais bientôt la couleur a disparu, et j'ai obtenu un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et en même temps la formation d'un produit cristallisé. Ce dernier se comporte absolument comme le chlorure de salicyle. Il m'eût été impossible de les distinguer par l'aspect, la manière de se sublimer, la fusion, la cristallisation dans l'alcool.

J'ai eu recours à l'analyse, et j'ai obtenu dans plusieurs épreuves les résultats suivans :

I. 0,370 chlorure de spiroyle brut ont donné 0,111 eau, et 0,708 acide carbonique.

II. 0,291 du même ont produit 0,089 eau et 0,557 acide carbonique.

D'où l'on tire :

	I.	II.	Chlor. de salicyle.
Carbone . . .	52,95	52,96	54,0
Hydrogène. .	3,32	3,40	3,2

Ces nombres établissent à peu près l'identité que je cherche à démontrer, et s'écartent beaucoup de ceux que M. Lœwig avait obtenus.

Le spiroylure de cuivre que j'ai obtenu renfermait quelque trace d'hydrate libre, visible en grains bleus ; cependant son analyse, très éloignée de celle de M. Lœwig, me semble concluante ; j'ai trouvé, en effet, pour 0,153 de matière, 0,041 d'oxide de cuivre ; et pour 0,294 idem, 0,086 eau, et 0,575 acide carbonique.

D'où l'on tire :

		Calculé.
Carbone.	54,1	55,5
Hydrogène. . . .	3,2	3,2
Oxigène.	21,2	20,7
Cuivre.	21,5	20,5
	100,0	100,0

J'ajoute que l'huile brute m'a fourni des nombres qui diffèrent beaucoup de ceux de M. Lœwig ; car j'y ai trouvé :

Carbone. . . .	69,10	69,70
Hydrogène. . .	5,60	5,66
Oxigène. . . .	25,30	24,85
	100,000	100,00

Le chlorure de l'huile de spiræa se combine à la po-

tasse en produisant un composé jaune cristallisable. Le chlorure de salicyle possède le même caractère.

L'identité de deux corps sera certainement démontrée par de nouvelles épreuves qui eussent exigé plus de matière que je n'ai pu en consacrer à cet essai, et alors le travail de M. Piria fixera doublement l'attention des chimistes, tant par les produits remarquables dont il vient d'enrichir la science, que par ce nouvel exemple de la création d'une matière organique exécutée au moyen de procédés très analogues sans doute à ceux que la nature emploie souvent. Rien de plus encourageant pour les jeunes chimistes que de tels succès, qui en promettent tant d'autres.

M. Pagenstecher a bien voulu m'adresser son mémoire, et je me suis empressé de le faire traduire pour le porter à la connaissance des chimistes français.

Parmi les observations qu'il renferme, j'en ferai ressortir une qui me paraît fort digne d'intérêt. L'habile pharmacien bernois s'est assuré que les fleurs de spiræa ne contiennent pas leur huile toute formée ; elle ne prend naissance qu'à l'aide du concours de l'eau par la distillation. Exemple nouvel et remarquable, qui, tout en liant l'huile de spiræa à son analogue l'huile d'amandes amères, vient montrer combien les belles observations de notre confrère M. Robiquet sur la formation de l'huile d'amandes amères et celle de moutarde noire ont à la fois d'importance et de généralité.

M. Pagenstecher m'apprend par une lettre que l'eau de spiræa est employée dans les cas de catarrhe pulmonaire, et que jusqu'ici personne n'a essayé d'administrer l'huile elle-même. On peut conclure de ce fait que ce

corps se rapproche par ses propriétés médicales des baumes et en particulier du benjoin, dont ses propriétés chimiques le rapprochent sous tant de rapports.

J'ajoute que ce sont des plantes de la famille des rosacées qui fournissent les huiles d'amandes amères et de spiræa, si analogues par leurs propriétés.

Sur l'Eau distillée et l'Huile des fleurs du Spiræa Ulmaria;

Par M. F. Pagenstecher,
Pharmacien à Berne.

(Traduit par M. Ph. Walter.)

Les fleurs d'une plante qui jusqu'à présent a très peu attiré l'attention des chimistes, c'est-à-dire les fleurs du spiræa ulmaria, donnent, par la distillation avec de l'eau, une liqueur qui possède la propriété de se colorer en rouge violet par le chlorure de fer et les sels de peroxide de fer; par la concentration, cette couleur devient rouge cerise foncé.

Cette réaction remarquable de l'ulmaria m'a décidé de poursuivre ce sujet, et de faire la série suivante d'expériences qui ne sont pas sans quelque intérêt, à cause des phénomènes remarquables qu'elles présentent.

Cent onces de fleurs desséchées du spiræa ulmaria ont

été soumises à la distillation avec la quantité d'eau nécessaire, et on en a retiré un poids d'eau égal à la quantité des fleurs employées. Le produit distillé, qui était parfaitement clair, possédait une forte odeur des fleurs. On l'a placé dans une cornue, et on en a retiré par une légère ébullition 20 onces, en ayant soin de bien refroidir le récipient. Le produit obtenu présentait les réactions suivantes :

Sa couleur est jaunâtre ; au fond du flacon on remarqua des gouttes d'huile ; l'odeur est désagréable, et ressemble à celle de l'eau concentrée de prunus padus ; le goût est brûlant ; elle est sans action sur le papier de tournesol bleu et rouge. Si au contraire on étend de beaucoup la teinture du tournesol et qu'on y verse quelques gouttes de cette eau, la teinture se colore d'une manière très prononcée.

Traitée par la potasse et la soude, de même que par l'eau de chaux ou de baryte, elle perd son odeur particulière, et prend une odeur de rose. La liqueur prend une couleur jaune pâle. Ces liqueurs, évaporées dans le vide sous l'acide sulfurique, donnent pour résidu des matières salines plus ou moins colorées en jaune, qui, exposées à l'air, se décomposent en attirant l'acide carbonique, et laissent leurs bases à l'état de carbonate. Dans des vases fermés, les résidus cristallins se conservent assez long-temps sans se décomposer. Mais peu après ils deviennent bruns, et enfin noirs. Leurs bases respectives passent à l'état de carbonate qui dissout dans l'eau, dépose du charbon à l'état très divisé.

Le même changement s'opère si on abandonne les dis-

solutions de ces résidus à elles-mêmes dans des vases fermés. Leur couleur jaune clair se fonce peu à peu, passe au brun, et ensuite au noir, en déposant en même temps du charbon.

L'eau de spiræa, agitée avec de la magnésie calcinée, perd son odeur particulière. La liqueur qui surnageait le dépôt n'était pas trop colorée en jaune, c'est le dépôt au contraire qui a pris cette couleur.

Agitée avec l'hydrate de deutoxide de cuivre, l'eau de spiræa perd bien vite son odeur et l'oxide passe du bleu au vert. Le dépôt, mis sur un filtre et desséché, a présenté, outre le changement de couleurs, un état cristallin et un éclat soyeux. Si on ajoute quelques gouttes de sulfate de deutoxide de cuivre à l'eau de spiræa, et ensuite quelques gouttes d'ammoniaque, il se forme un précipité vert clair volumineux qui se dépose lentement, et qui présente lui-même un état cristallin très prononcé.

Le perchlorure de fer produit avec l'eau de spiræa une coloration belle, rouge cerise foncé, sans aucun précipité. La liqueur, exposée à l'air dans une capsule découverte, perd peu à peu complétement sa couleur rouge, et il reste une dissolution de perchlorure de fer qui présente les caractères ordinaires, de sorte qu'une nouvelle addition d'eau produit la même coloration de rouge cerise. Ce réactif détermine la même coloration dans les produits que font naître les alcalis et les autres produits basiques mis en contact avec l'eau de spiræa.

Le chlorure de fer colore à peine en rouge cette eau-là. En y ajoutant de l'ammoniaque on fait naître un dépôt d'une couleur bleu violet foncé. Une dissolution de

chlorure de cuivre n'y produit aucun changement. En ajoutant un peu d'ammoniaque on obtient un précipité d'une couleur brun clair.

Si on mèle parties égales d'acide sulfurique concentré et de cette eau, le mélange prend une couleur rouge brun, et il se dépose avec le temps un peu de charbon à l'état très divisé.

En faisant passer un courant de chlore dans cette eau, elle commence d'abord par se troubler, plus tard elle dépose une substance blanche en feuilles tendres au toucher, qui, si on prolonge l'action, se colore enfin en jaune.

Cette substance, séparée de la liqueur surnageante, qui est colorée en rouge et lavée à l'eau distillée, prend les caractères suivans : elle est d'une couleur rouge, possède une odeur pénétrante et un goût fort semblable au raifort. Elle se dissout facilement dans l'éther et l'alcool. La dissolution alcoolique, qui prend la même couleur que la dissolution éthérée, donne avec l'acétate de deutoxide de cuivre un précipité vert jaune. L'acétate neutre de plomb se colore de même en jaune, et en ajoutant de l'eau de baryte il se forme un précipité jaune, et la liqueur perd son odeur et son goût de raifort. Le perchlorure de fer y produit plutôt une coloration bleu-noir que le rouge cerise ; la soude ou la potasse, ou l'ammoniaque, foncent seulement cette liqueur alcoolique. La dissolution, traitée par la soude et mise sous le vide, donne pour résidu une masse cristalline brune qui n'attire pas l'humidité de l'air.

En répétant cette expérience avec une plus grande quantité d'eau, on a obtenu le même résultat.

Mais la plus grande quantité de produit obtenu a permis de même d'étudier sa nature : elle est composée d'une matière rouge épaisse et d'une substance blanche cristalline ; on sépare l'une de l'autre très facilement en les exprimant entre des doubles de papier joseph. La matière rouge est absorbée par le papier. La matière blanche, au contraire, reste à l'état sec.

Pour purifier complétement cette dernière des traces de matière rouge qui l'accompagne, on la lave avec de l'alcool. Dans cet état elle est parfaitement blanche et possède alors un éclat gras nacré. Elle est très soluble dans l'éther et même dans l'alcool chaud. L'alcool à froid en dissout de petites quantités. Cette dissolution alcoolique donne par l'évaporation spontanée des tables quadrangulaires transparentes et d'un éclat nacré ; l'eau même bouillante n'en dissout rien. La substance purifiée ne possède pas l'odeur du raifort qui est propre à la matière impure ; elle possède un goût particulier piquant et brûlant. D'où on voit que l'odeur de la matière impure est plutôt propre à la matière colorée en rouge. Elle fond à environ 90° Réaumur, et coule alors comme l'huile. A quelques degrés au dessus de son point de fusion elle se vaporise complétement et se dépose dans des vases clos, dans les parties froides, en paillettes luisantes, sans avoir subi aucune altération ; de sorte qu'on peut l'obtenir aussi tout-à-fait pure par la sublimation ; ce procédé de purification serait même préférable à celui indiqué plus haut.

Cette substance se dissout aussi dans une dissolution de potasse ou d'ammoniaque. Ces dissolutions sont colorées en jaune, et donnent, par l'évaporation spontanée,

pour résidu une masse cristalline jaune sans goût, insoluble dans l'alcool, et qu'on ne peut pas sublimer sans lui faire subir une décomposition. Ces combinaisons avec les alcalis fixes et avec l'ammoniaque, qu'on peut obtenir facilement à l'état cristallin de leur dissolution, sont décomposées par la chaleur en donnant pour résidu un chlorure métallique ; ce qui prouve qu'il faut regarder cette substance comme une combinaison de chlore avec un radical composé. Mise en contact avec l'eau dans laquelle, comme on vient de le dire, elle ne se dissout pas, si on y ajoute du perchlorure de fer ou un sel de peroxide de fer, ces réactifs n'exercent aucune action ; mais, ajoutés dans une dissolution alcoolique, ils produisent à l'instant une coloration rouge violet foncé.

La matière rouge absorbée par le papier en fut séparée facilement par l'éther. Cependant on ne l'a soumise à aucune recherche.

Le brôme a produit dans l'eau à l'instant un trouble laiteux ; l'eau elle-même a perdu complétement son odeur. Quelque temps après on a vu se produire des flocons qui se sont déposés au fond, et la liqueur surnageante est devenue incolore et transparente ; la liqueur a montré une réaction acide et contenait de l'acide bromhydrique.

On a séparé les flocons par décantation, on les a exprimés dans des doubles de papier joseph. Ils possédaient une odeur forte de brôme qu'ils ne perdaient pas sensiblement exposés à l'air. L'éther les dissout facilement, l'alcool moins facilement.

Les deux dissolutions étaient du reste incolores, et la dernière a donné par une évaporation spontanée des cris-

taux en aiguilles fines jaune bleuâtre, d'un éclat soyeux, qui possédaient l'odeur de brôme au même degré que les flocons. Je n'ai pas pu les examiner plus attentivement à cause de la petite quantité que j'avais à ma disposition ; mais je suis convaincu qu'ils contenaient du brôme, et qu'ils se comportent d'une manière analogue à la combinaison de chlore décrite plus haut, savoir : qu'ils possèdent la propriété de former des combinaisons salines avec les bases alcalines et terreuses qui se décomposent par la chaleur en laissant pour résidu des bromures métalliques.

L'iode est d'abord sans action sur l'eau ; mais peu à peu la liqueur se colore en jaune rougeâtre, et il se dépose sur la surface intérieure du verre, en stries effilées, une matière huileuse colorée en rouge. L'odeur de l'eau n'a subi cependant aucun changement appréciable, et n'a rien perdu de son intensité.

L'oxide rouge de mercure, mis en contact avec l'eau dans des vases bien fermés et agités souvent, est sans action sur elle.

Le peroxide de fer hydraté n'agit pas non plus sur elle, et ne la prive ni de son goût ni de son odeur. L'oxide de plomb se comporte aussi d'une manière négative.

Les carbonates alcalins colorent l'eau en jaune sans perdre d'acide carbonique.

Si on agite cette eau avec de l'oxide de zinc, ce dernier lui ôte bientôt son odeur particulière ; l'eau se colore en jaune et donne, évaporée dans le vide, un résidu qui, dissous dans l'eau et traité par le perchlorure de fer, présente une coloration en rouge cerise ; cette dissolution, traitée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, développe l'odeur propre à l'eau.

L'oxide d'argent prive l'eau de son odeur particulière, mais d'une manière bien plus lente que les bases mentionnées plus haut. L'eau se colore de même en jaune, et possède un goût amer métallique provenant de l'oxide dissous. Par l'évaporation dans le vide, on obtient un résidu brun-noir qui possède la propriété de détonner à l'approche d'une bougie allumée, en laissant pour résidu de l'argent réduit. La partie de l'oxide qui n'a pas été dissoute présentait la même propriété et la même coloration en brun-noir.

L'eau de spiræa concentrée, saturée par l'eau de baryte, soumise à la distillation en ne retirant que les deux tiers du mélange, a fourni un produit aromatique sur lequel les sels de peroxide de fer étaient sans action.

Le résidu de la distillation, au contraire, qui est jaune foncé, par le perchlorure de fer, s'est coloré en rouge cerise foncé. Cette liqueur, traitée par l'acétate de plomb neutre, a donné une poudre cristalline jaune qui se dissolvait dans un excès de sel de plomb. Le chlorure de zinc y produit aussi un précipité; mais sa couleur est moins foncée. Le nitrate d'argent y produit des flocons bruns; la surface intérieure du vase dans lequel se fait l'expérience se couvre, après quelque temps, d'une pellicule violette d'argent métallique.

Le chlorure d'étain donne avec elle un précipité jaune clair. Le perchlorure de mercure est d'abord sans action apparente; mais après vingt-quatre heures on a vu se déposer un précipité vert-jaune dont je n'ai pas examiné la nature, mais qui ne paraissait être ni du calomel ni une combinaison de perchlorure et d'oxide de mercure, comme cela a lieu quand on traite cette dissolution par l'eau de baryte seule.

En traitant cette combinaison barytique par l'acide sulfurique, on y forme du sulfate de baryte. La liqueur surnageant, soumise de nouveau à la distillation, a fourni une eau mêlée de gouttes d'huile, qui se comportait du reste de la même manière que l'eau distillée des fleurs de spiræa, excepté en ce qui concerne l'odeur, qui a changé un peu en devenant plus suave et plus pure.

L'huile de spiræa se mêle dans toutes les proportions à l'alcool et à l'éther.

Sa dissolution alcoolique présente avec les sels de peroxide de fer la même réaction que l'eau, mais d'une manière plus intense. Traitée par les alcalis caustiques et même par la baryte et la chaux caustique, elle perd vite et complétement son odeur particulière. Les deux dernières bases se séparent avec une couleur jaune de la liqueur qui reste incolore.

Les précipités obtenus par la baryte et la chaux, soumis à la distillation sèche, ne donnent pas de produits ammoniacaux.

Il n'y a pas non plus production de ces derniers quand on fait passer cette huile en vapeur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

L'ammoniaque produit avec l'huile une réaction remarquable.

Si on verse quelques gouttes de cette huile dans un petit flacon d'ammoniaque concentré, le mélange liquide se change en quelques secondes, avec production de chaleur et augmentation considérable de volume, en une masse épaisse, en consistance de bouillie, colorée en jaune clair. Celle-ci, traitée avec précaution par l'alcool froid à 20° B., donne une poudre cristalline

jaune, qui possède la propriété remarquable de ne développer l'odeur de l'ammoniaque, lorsqu'on la traite par une solution de potasse ou de soude caustique, qu'après un contact prolongé ou par la chaleur; ce qui fait penser qu'ici ce sont seulement les élémens de l'ammoniaque, non pas l'ammoniaque lui-même, qui étaient entrés dans la combinaison. Mais cette manière de voir n'est pas confirmée par l'action qu'exercent les acides. Ces derniers décomposent le produit jaune et forment des solutions, qui, évaporées à l'air, donnent pour résidu des sels ammoniacaux correspondans. Dans cette action des acides, l'odeur de l'huile se régénère, et l'huile elle-même se sépare à l'état liquide avec ses propriétés primitives.

Du reste, ce composé, si on doit le regarder comme une véritable combinaison d'huile et d'ammoniaque, et non comme une amide, possède les propriétés suivantes : sa saveur n'est pas caractéristique, son odeur est faiblement aromatique et semblable à celle de la colle; sa couleur est jaune pâle. Son état d'agrégation ne subit aucun changement à la température de l'eau bouillante; mais à 90° Réaumur il devient liquide et fond comme la cire. Quelques degrés au dessus, il commence à s'évaporer et se change en une fumée jaune sans laisser de résidu et sans subir aucune décomposition. Il se dissout très peu dans l'alcool froid ordinaire; mais l'alcool absolu froid et chaud le dissout en quantité considérable, d'où il se dépose par le refroidissement en aiguilles tendres au toucher, transparentes, groupées en touffes d'une couleur jaune clair. Il est insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans une dissolution de potasse et de soude caustique en dégageant de l'ammoniaque, comme nous l'a-

vous déjà mentionné plus haut. Les acides suivans seulement, les acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, comme nous l'avons dit plus haut, le décomposent en se combinant avec l'ammoniaque et en le séparant de l'huile.

La dissolution alcoolique est colorée en rouge par le perchlorure de fer sans donner de précipité. Plusieurs dissolutions métalliques, au contraire, y forment des précipités colorés diversement.

Une petite quantité d'huile, traitée par l'acide nitrique concentré, dans un verre à montre et chauffée légèrement, se change en dégageant des vapeurs rouges en une masse solide cristalline qui ne possède pas de goût acide, si l'acide n'a pas été mis en excès. Cette substance m'a présenté des caractères assez remarquables pour que j'en fasse une mention spéciale. Sa couleur est jaune de safran foncé, elle est presque sans odeur; sa saveur n'est pas d'abord remarquable, mais plus tard elle porte à la gorge et détermine la toux; elle se fond par la chaleur, et, en augmentant celle-ci, on peut la sublimer dans des vases clos, mais elle laisse alors une petite quantité d'un résidu charbonné; elle se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Ces dissolutions colorent la peau et les ongles en jaune pendant long-temps. Le papier de tournesol est aussi coloré en jaune et pas en rouge. La dissolution alcoolique donne par une évaporation spontanée des prismes tendres au toucher, transparens, colorés en jaune d'or. La dissolution éthérée, traitée par la soude caustique, donne un précipité composé de cette substance et de la soude qui est soluble dans l'alcool, et qui par ces évaporations de la dissolution alcoolique se dépose à l'état cristallin.

Le meilleur dissolvant de cette substance est l'ammoniaque, qui produit, si les liqueurs sont bien concentrées, une coloration rouge de sang, et, évaporée à l'air libre, donne un résidu jaune foncé qui, broyé avec de la potasse caustique, exhale une forte odeur d'ammoniaque. Voici d'autres caractères de la combinaison : l'acétate de plomb y produit un précipité jaune-rouge. Les sels de peroxide de fer ne produisent pas de précipité, mais une coloration rouge cerise. Le sulfate de cuivre a donné un précipité d'une couleur vert clair. Du reste, la dissolution de cette combinaison dans l'eau ou dans l'alcool m'a fourni par l'évaporation spontanée des cristaux fins prismatiques d'une couleur jaune de safran et d'un éclat soyeux qui, approchés d'une bougie allumée sur une lame de couteau, détonnèrent fortement en donnant pour résidu un charbon tendre noircissant facilement les doigts et contenant de la soude.

En prolongeant l'action de l'acide nitrique sur l'huile à chaud, il se produit une masse épaisse d'une saveur très amère, qui dans ses caractères principaux ressemblait à l'amer de Welter. Il ne se forme pas dans cette occasion de l'acide oxalique. Dans cette action de l'acide nitrique sur l'huile, on n'a observé aucune formation d'acide sulfurique; ce qui prouve l'absence de l'acide sulfohydrocyanique, dont on aurait pu soupçonner la présence d'après l'odeur de quelques réactions que présentait l'huile.

J'ai fait plusieurs expériences pour trouver l'acide sulfoprussique et l'acide prussique lui-même dans cette huile. Mais elles ont toutes présenté un résultat négatif. J'ai cru devoir faire ces expériences après avoir lu quel-

que part que l'eau distillée des fleurs d'ulmaria contenait de l'acide prussique.

On voit, d'après les réactions mentionnées, que l'eau et l'huile de spiræa ulmaria présentent des caractères éminemment acides; elle a donc quelques rapports avec les huiles éthérées lourdes, qui montrent une réaction acide, dont plusieurs ont déjà été signalés par les chimistes, comme l'huile de cannelle et l'huile de girofle; elle doit même, par ses réactions extraordinaires, attirer plus que celle-ci l'attention des chimistes. En effet, je ne connais aucune huile éthérique qui se conduise d'une manière aussi remarquable, et j'ai la forte conviction que dans les mains d'hommes plus instruits que moi, elle peut conduire à des découvertes intéressantes et qui agrandiraient le champ de la chimie organique.

On pourrait lui assigner comme caractère général et distinctif la propriété qu'elle possède de donner des combinaisons jaunes avec toutes les bases alcalines et terreuses (1).

Le caractère acide de l'huile est encore plus prononcé dans la substance qu'on obtient par l'action de l'acide nitrique sur cette huile. Les bases donnent avec cette substance des combinaisons plus marquées qu'avec l'huile elle-même. Cette substance, en général, présente sous

---

(1) Il faut aussi remarquer que c'est non seulement l'huile et l'eau qui possèdent la propriété d'être colorées en violet ou rouge cerise par le perchlorure de fer, mais que cette couleur se produit dans les corps formés de la réaction de l'acide nitrique, du brôme et du chlore quand ces corps se trouvent dissous; ce qui nous prouve que dans ces corps et dans l'huile se trouve toujours le même radical.

beaucoup de rapports des propriétés fort intéressantes qui la rendent digne d'un examen plus profond.

Il faut que je fasse mention d'une circonstance qui me paraît remarquable, c'est qu'on ne peut retirer l'huile acide des fleurs de spiræa, à l'aide de l'alcool, même si on soumet le tout à une distillation. J'ai préparé une liqueur alcoolique très concentrée à l'aide de l'appareil de déplacement, en remettant le liquide qui venait de passer à plusieurs reprises sur les fleurs de spiræ. J'ai soumis cette liqueur alcoolique à la distillation au bain-marie, et j'ai obtenu un produit qui possède bien la saveur et l'odeur aromatique des fleurs, mais qui n'est pas coloré par le perchlorure de fer en rouge cerise, mais très faiblement rouge-jaune. L'ammoniaque et les oxides métalliques très basiques y produisent une coloration jaune; l'eau de baryte n'y occasione aucun trouble. L'hydrate de deutoxide de cuivre, mis assez long-temps en contact avec ce produit, prend un état cristallin et une couleur vert-pré très belle; la liqueur qui surnage présente la même coloration; par l'évaporation à une douce chaleur (20 à 24° Réaumur), il s'en sépare des aiguilles fines et transparentes de la même couleur. Le perchlorure de fer est sans action sur elles, même quand on les mouille par un peu d'acide phosphorique étendu. Les mêmes résultats négatifs se retrouvent dans le dépôt cristallin, tandis que le mélange d'une solution alcoolique de l'huile de spiræa et de l'oxide de cuivre produit par les sels de peroxide de fer la coloration particulière en rouge cerise. Ces phénomènes semblent nous démontrer que l'alcool ne retire pas l'huile telle qu'elle est des fleurs de spiræa, et donne lieu à croire que cette huile ne préexiste pas dans ces fleurs, mais qu'elle

se forme dans la distillation avec l'eau. Mais je laisse à examiner quelle matière le produit alcoolique, mentionné plus haut, cède à l'oxide de cuivre. Je n'ai pas assez de ce produit pour en séparer la partie qui fait fonction d'acide, et pour en étudier les propriétés.

Berne, septembre 1834.

Extrait d'un mémoire de M. de Humboldt sur les Volcans du plateau de Quito;

Lu à l'Académie de Berlin le 9 février 1837. — Traduit de l'allemand sous les yeux de l'auteur par L. Lalanne.

Si l'on attribue à l'action volcanique, dans le sens le plus étendu de cette expression, tous les phénomènes qui dépendent de la réaction de la partie intérieure d'une planète demeurée liquide contre la croûte superficielle oxidée et durcie par la déperdition de la chaleur, peu de contrées pourraient présenter des effets variés de cette action sur une échelle aussi étendue que le pays élevé de Quito. Les observations géognostiques communiquées par M. de Humboldt sont extraites d'une partie de son journal encore inédite. Pour apprécier la valeur relative de ces observations, il faut remarquer que les descriptions orographiques reposent sur deux ordres de faits d'une nature entièrement différente : les uns dépendent du temps, de l'état variable de nos connaissances en minéralogie, en physique générale, et de la hauteur à laquelle s'élève l'esprit de la géognosie; les autres sont invariables, parce qu'ils portent seulement

qui pourrait se trouver en excès, et desséché à la température ordinaire, constitue un véritable sel d'argent d'un noir de jais.

Son analyse a fourni les résultats suivans :

I. 0^g,40 ont donné 0^g,091 argent métallique.
0^g,400 idem 0^g,162 eau et 0^g,551 acide carbonique.

II. 0^g,400 ont donné 0,087 argent métallique.
0^g,400 idem 0,159 eau et 541 acide carbonique.

III. 0,120 ont donné 0^g,026 argent métallique.
0^g,381 idem 0^g,135 eau, acide carbonique?

IV. 0^g,367 ont donné 0_g,132 eau, acide carbonique?

I. 0^g,351 ont donné 12,5 cent. cubes gaz azote humide à 16° centigr., et 0,864 pression.

II. 0^g,293 ont donné 10,625 cent. cubes azote humide à 15° 0,765.

Ces différens résultats donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Oxide d'argent...	24,4	23,5	23,2	»
Carbone........	38,1	37,4	»	»
Hydrogène......	4,4	4,3	3,9	4,0
Azote..........	4,2	4,3	»	»
Oxigène........	28,9	30,5	»	»
	100,0	100,0		

Ce qui s'accorde passablement avec la formule suivante :

tout en signalant l'exception remarquable offerte par le chemin qui descend au nord-ouest de la Cordillière de la Nouvelle-Grenade et de Merida, et qui réunit l'ancienne fente de montagne, sur le littoral de Caracas, à la nouvelle fente de Quito et de Popayan; il recherche l'influence exercée sur le changement brusque de direction de la Cordillière occidentale, même plus éloignée, par la sinuosité de la côte de la mer du Sud (le continent africain, terminé lui-même en pyramide, présente une rentrée semblable dans le golfe de Biafra près de Fernando-Pô). Considère-t-on comme un tout la longue chaîne qui s'étend, semblable à une muraille, au nord de la rivière des Amazones, on la verra annoncer régulièrement et presque périodiquement le voisinage de volcans actifs par l'apparition subite de certaines espèces minérales qui séparent les formations jadis nommées primitives, ainsi que les formations des dépôts de transition, tels que l'ardoise et le grès. Un phénomène aussi facile à observer devait de bonne heure faire naître la persuasion que ces montagnes d'espèce sporadique étaient le véritable siége des indices volcaniques, et devaient amener d'une manière quelconque des éruptions de cette nature (pour rappeler seulement ici la composition minéralogique sous un point de vue restreint). Ce qui, à cette époque, fut décrit dans l'Amérique du sud comme une espèce particulière de porphyre syénitique et de grunstein porphyrique privé de quartz, prit plus tard la dénomination de trachyte, moins expressive peut-être que celle plus ancienne de domite. L'époque moderne, qui peut se glorifier d'une transformation totale de la géognosie, a enseigné que ces masses aigues (éle-

vées tantôt en forme de cloches sans cratère, tantôt tellement ouvertes par les puissances volcaniques, qu'il se forme une communication permanente entre l'intérieur de la terre et l'atmosphère) n'offrent pas toujours la même composition sous différentes zones. Ce sont tantôt de véritables trachytes que caractérise le feldspath, comme au pic de Ténériffe et aux Sept-Montagnes (1) (où un peu d'albite se joint au feldspath), des trachytes feldspathiques qui engendrent souvent de l'obsidienne et de la pierre ponce en qualité de volcans actifs; tantôt ce sont des mélaphyres, mélanges dolériques de labrador et d'augite, comme à l'Etna et au Stromboli, ou au Chimborazo et au Pichincha; tantôt prédomine l'albite avec l'amphibole noir, comme dans les roches tout récemment nommées Andésites, des volcans du Chili, dans les belles colonnes de Pisoje, au pied du volcan de Puracé, ou au volcan mexicain de Tolucca; tantôt enfin ce sont des leucitophyres, mélanges de leucite et d'augite, comme à la Somma, ce vieux mur du cratère d'élévation du Vésuve. Les rapports mutuels de ces espèces minérales et les effets de leurs groupemens sont un problème important de la géognosie générale.

La seconde partie du traité de M. de Humboldt est consacrée à la description géognostique des environs les plus rapprochés de la ville de Quito et du volcan du Pichincha, sur la pente duquel la ville est élevée. Beaucoup de fentes ouvertes, la plupart sans eau, embranchées d'une infinité de manières différentes, nommées guaycos par les Indiens, entrecoupent la ville. Elles

---

(1) Près de Bonn.

sont larges de 30 à 40 pieds, elles ressemblent à des crevasses de filon non remplies, et ont une profondeur de 60 à 80 pieds. Elles sont toutes dirigées à angle droit vers la crête de la montagne (ce qui est important sous le rapport géognostique, et correspond à l'élévation du volcan, qui n'est pas en forme de cône, mais bien d'un dos long de 800 toises). C'est à leur influence que le préjugé populaire attribue le peu de dommage que font éprouver aux habitations élevées et aux églises magnifiquement voûtées de Quito les tremblemens de terre fréquens, toujours accompagnés d'un bruit souterrain rapproché. L'expérience de ce qui se passe dans les quartiers de la ville qui ne sont pas coupés par ces fentes, témoigne contre la justesse d'une croyance populaire déjà mentionnée par les historiens latins. Pour l'explication des trois excursions géognostiques faites par M. de Humboldt sur le Pichincha, on a présenté des plans, des vues pittoresques et des profils, fondés sur une opération trigonométrique entreprise dans la plaine de Cochapamba près de Chillo. Comme on avait mesuré soigneusement à l'aide du baromètre les sommets particuliers et visibles au loin qui couronnent en forme de tours la chaîne de montagnes, on put appliquer la méthode hypsométrique des angles de hauteur et des lignes horizontales, méthode dont l'exactitude relative, quand les azimuths étaient bien fixés, a été démontrée à l'auteur du présent traité dans la détermination de l'intervalle des méridiens de Mexico et de Vera-Cruz (dont l'éloignement est de trois degrés entiers de longitude). La température, la tension hygrométrique, l'intensité électrique et le bleu de l'atmosphère furent observés,

sur le sommet de la montagne, par un ciel très clair. Le point d'ébullition de l'eau de neige fondue se trouve à 187°,2 Fahr. (environ 68°,9 Réaum.), sur une crête étroite de roches doléritiques couverte de pierres ponces, qui réunit le cône de Tablahuma, à la hauteur de 2356 toises, au pic de los Ladrillos (montagne d'ardoises). Du sommet de la montagne du volcan du Pichincha, vers le sud-est, on jouit d'une vue magnifique sur la plaine couverte d'une forêt primitive presque impénétrable et inhabitée (los Jambos, dans le gouvernement de las Esmeraldas), ainsi que sur la côte de la mer du Sud.

Par une différence de longitude déterminée avec précision entre Callao et Guayaquil, on rectifia la carte du littoral levée lors de l'expédition de Malaspina, et l'on trouva ainsi l'intervalle de la partie du littoral visible du point nommé (88′ de degré). La hauteur du Pichincha, qui est très peu considérable en comparaison des autres volcans de Quito, puisqu'elle ne surpasse que peu celle du Mont-Blanc, et que la grande route de Quito à Cuenca et à Lima atteint presque le même niveau dans le col de Assuay, donne un horizon dont le demi-diamètre, sans réfraction, est de 2° 13′. Des nuages épais s'élevaient au dessus de la plaine chaude et couverte d'une riche végétation des Jambos, qui verse une énorme quantité de vapeurs d'eau dans l'atmosphère. L'on ne put reconnaître un horizon de mer bien distinct à la séparation de l'air et de l'eau; l'on voyait, pour ainsi dire, dans le vide, parce que la quantité de lumière réfléchie par l'eau est trop peu considérable pour arriver à l'œil à une distance aussi éloignée après avoir été absorbée dans l'atmosphère. Les gorges profondes ou les fentes ouvertes

et sans eau qui se dirigent à angle droit vers la crête du Pichincha rendent l'accès de cette montagne très difficile. Les voyageurs (MM. de Humboldt, Aimé Bonpland et don Carlos Montufar) trouvèrent là plus d'obstacles que sur le sommet couvert de neige de l'Antisana, qu'ils avaient gravi peu de temps auparavant à une hauteur de plus de 17,000 pieds. La nuit qui survint, l'ignorance absolue du chemin et des précipices profonds les empêchèrent, lors de cette première excursion, d'arriver jusqu'au quatrième sommet au sud-ouest, qui porte le nom de Rucu-Pichincha (2490 toises), qui n'avait point été mesuré par les astronomes français, et qui vomit des flammes dans les années 1539, 1566, 1577 et 1660. Le cratère, enfermé entre trois rochers, comme une forteresse, ne fut atteint qu'à la seconde excursion. La montagne présente aussi des blocs sur une longue fente dirigée vers N. 56° E., et qu'elle a poussée en dehors peut-être déjà à sa première élévation. Ils gisent en file dans la plaine Roumi Pambo, et vinrent de la vallée la plus au nord-ouest, nommée des Condors (Condor Guachana). A cette vallée répond donc une ligne de collines situées vis-à-vis une autre excavation qui conduit dans le profond bassin du Guapulo.

Andes, à une hauteur de 3720 pieds au dessus de la cime du Mont-Blanc. L'élévation de ce dernier est si peu considérable en comparaison de la forme des Cordillières, que dans celles-ci des cols très fréquentés, et même le quartier haut de la grande ville de Potosi, ne sont que de 323 toises plus bas que la cime du Mont-Blanc. J'ai pensé qu'il était nécessaire d'exposer d'abord ce petit nombre de données numériques, afin de pouvoir présenter à l'imagination des points déterminés qui la mettent en état de considérer la surface du globe sous le rapport hypsométrique et en quelque sorte plastique.

Atteindre à de grandes hauteurs est de peu d'intérêt pour la science quand elles sont situées beaucoup au dessus de la limite des neiges et qu'elles ne peuvent être visitées que pendant un temps très limité. Des mesures faites au moyen du baromètre assurent, à la vérité, l'avantage d'obtenir promptement des résultats; toutefois les cimes sont généralement entourées de plateaux convenables pour une opération trigonométrique, et où tous les élémens de la mesure peuvent être vérifiés à plusieurs reprises, tandis qu'une mesure par le baromètre peut produire des erreurs considérables dans les résultats, à cause des courans d'air ascendans et descendans le long des flancs de la montagne, et à cause des variations dans la température qu'ils occasionnent. La nature de la roche est dérobée aux observations géognostiques, par la neige perpétuelle qui la couvre, puisque seulement des arêtes de rochers isolées, et montrant des couches décomposées, percent cette enveloppe. La vie organique est morte dans ces hautes solitudes de la surface du globe. A peine voit-on s'égarer dans les couches raréfiées de l'atmosphère

Recherches chimiques sur la Végétation, entreprises dans le but d'examiner si les Plantes prennent de l'Azote à l'atmosphère;

(Deuxième Mémoire.)

PAR M. BOUSSINGAULT.

Dans ce deuxième mémoire j'expose d'abord les nouvelles recherches que j'ai faites dans la vue de vérifier les résultats obtenus dans la première partie de mon travail. J'examine ensuite si les plantes développées, douées d'une organisation complète, s'assimilent de l'azote, quand elles sont transplantées et cultivées dans un sol absolument privé de matière organique.

Les expériences que j'ai faites dans le courant de l'année dernière ont établi que le trèfle, né et cultivé dans du sable préalablement calciné, admet dans son organisation une certaine quantité d'azote, provenant très probablement de l'atmosphère. En cultivant cette année des pois semés dans des conditions semblables, j'ai obtenu les mêmes résultats, et de plus j'ai eu l'occasion de constater un fait assez inattendu, c'est que les pois sous l'influence de ce régime, n'ayant pour tout aliment que l'eau et l'air, ont fleuri et donné des semences d'une maturité parfaite.

Analyse des pois soumis à l'observation.

On a trouvé par différens essais, que les pois dans l'état où ils ont été semés contenaient 0,914 de matière sèche. Les dessiccations ont eu lieu à la température de 110°, et dans le vide. $1^g,00$ de pois desséché ont laissé 0,0314 de cendres.

Pois desséchés.

0,284 ont donné : acide carbonique 0,473, eau 0,157 = carbone 46,2, hydrogène 6,1.
0,314 ont donné : acide carbonique 0,534, eau 0,178 = carbone 46,8, hydrogène 6,2.
0,548 ont donné : azote $19^{cc},3$, thermomètre 8°,5, baromètre $0^m,735$ = azote 4,12.
0,548 ont donné : azote $19^{cc},3$, th. 8°,7, bar. $0^m,735$ = azote 4,23.
0,464 ont donné : azote $17^{cc},7$, th. 22°,5, bar. $0^m,750$ = azote 4,26.

Composition des pois desséchés à 110°.

	Cendres comprises.	Cendres déduites.
Carbone	46,5	48,0
Hydrogène	6,1	6,4
Oxigène	40,1	41,3
Azote	4,2	4,3
Cendres	3,1	»
	100,0	100,0

Cinq pois, pesant ensemble 1,211, et ayant chacun le même poids à $0^g,002$ près, ont été semés le 9 mai dans de l'argile cuite, calcinée au rouge, puis humectée avec

de l'eau distillée. La culture a eu lieu dans le pavillon fermé, et avec les précautions que j'ai prises dans le cours de mes premières recherches pour empêcher l'intervention des poussières qui voltigent dans l'atmosphère.

Le 16 juillet, les pois dont la végétation avait une fort belle apparence, étaient en fleurs; chaque graine a fourni une tige, et à chaque tige se trouvait une fleur. Le 15 août les gousses étaient mûres; on cesse d'arroser, et à la fin d'août la plante avait séché.

La longueur des tiges récoltées a varié de 1 mètre à $1^{m},12$; mais ces tiges étaient fort grêles. Les feuilles ne présentaient guère que le 1/3 de la superficie des autres feuilles des pois venus dans un sol fumé.

Les gousses avaient une longueur de 35 millim. sur 10 à 12 millim. de largeur.

Quatre des gousses renfermaient chacune deux semences; la cinquième n'en contenait qu'une; mais cette semence avait un volume presque double.

Les 9 pois récoltés, desséchés au soleil, ont pesés $1_g,674$. Après une dessiccation dans le vide sec à 110°, ce poids s'est réduit à $1^g,507$.

0,344 de pois récoltés et séchés à 110°, ont laissé $0^g,009$ de cendres, ou 2,61 pour cent.

Les racines des tiges ont été lavées en les agitant dans de l'eau distillée, mais sans les froisser; aussi ont-elles retenu de la matière terreuse du sol.

Les tiges, les feuilles, les racines et les gousses ont été d'abord desséchées à l'étuve, pulvérisées et ensuite soumises à une dessiccation complète à 110° dans le vide sec. Elles pesaient alors $3_g,314$.

1 de matière sèche a laissé un résidu de cendres et d'argile pesant 0,103.

Analyse des pois récoltés.

Matière desséchée à 110°.

0,306 ont donné : acide carbonique 0,583, eau 0,184 = carbone 53,5, hydrogène 6,6.

0,3285 ont donné : azote 10cc,0, th. 16°,5, bar. 0m,748 = azote 3,49.

0,3015 ont donné : azote 9cc,0, th. 16°,5, bar. 0m,748 = azote 3,43.

Composition des pois récoltés.

	Cendres comprises.	Cendres déduites.
Carbone.......	53,5	54,9
Hydrogène	6,6	6,8
Oxigène	33,8	34,7
Azote	3,5	3,6
Cendres	2,6	»
	100,0	100,0

Analyses des tiges et gousses réunies.

Mat. desséchée à 110°.	Cendre et sable déduits.
0,306	0,296 ont donné : acide carbon. 0,583, eau 0,184 = C. 53,1, H. 6,3.
0,288	0,258 ont donné : acide carbon. 0,490, eau 0,146 = C. 52,5, H. 6,1.
0,541	0,485 ont donné : azote 7cc,0, th. 16°, bar. 0m,748 = azote 1,65.
0,498	0,447 ont donné : azote 6cc,3, th. 16,5, bar. 0m,744 = azote 1,61.

sur une plaine aride l'Yana-Urcu (Mont-Noir), petite colline isolée, dont les académiciens français n'ont pas noté le nom, et qui sous le rapport géognostique est digne de beaucoup d'attention. Elle est au sud-sud-est, éloignée de moins de trois lieues géographiques (de 15 au degré) du Chimborazo, et séparée de ce colosse seulement par la haute plaine de Luisa. Si l'on ne veut pas la reconnaître pour une éruption latérale du Chimborazo, l'origine de ce cône n'en doit pas moins être attribuée aux forces souterraines qui pendant des milliers d'années ont cherché vainement à se frayer une issue par dessous le géant. L'Yana-Urcu est d'origine plus moderne que le soulèvement de la grande montagne campaniforme. Il constitue, avec le Naguanguachi, colline plus septentrionale, une ligne de faîte continue, de la figure d'un fer à cheval, dont l'arc, plus évasé qu'un demi-cercle, est ouvert à l'est. C'est probablement au milieu de cet espace qu'est situé le point hors duquel furent rejetées les scories noires qui aujourd'hui sont éparpillées au loin. Nous y avons trouvé un enfoncement infundibuliforme, profond d'environ 120 pieds; son intérieur renferme une petite colline arrondie, dont la hauteur atteint à peine celle des bords dont elle est entourée.

Le nom d'Yana-Urcu appartient proprement au point culminant méridional de l'ancien bord du cratère, qui s'élève à peine à 400 pieds au dessus de la plaine de Calpi. L'extrémité septentrionale, plus basse, est appelée Naguanguachi. Cette masse volcanique rappelle, par sa

---

mètres, et, d'après la chaleur du sol, que la température moyenne du plateau de Tapia est de 16°,4 C.

Résumé de l'expérience.

	Carbone.	Hydrog.	Oxigène.	Azote.
Pois semés 1,072 gr. contenaient	0,515	0,069	0,443	0,046
Récolte 4,441 contenant	2,376	0,284	1,680	0,101
Différences	+ 1,861	+ 0,215	+ 1,237	+ 0,055

Il résulte de cette expérieuce que 1g,072 de pois ont gagné 3g,369 de matière organique, en quatre-vingt-dix-neuf jours de végétation accomplie pendant les mois les plus chauds de l'année; on trouve, en outre, que le poids de l'azote primitivement contenu dans la semence se trouve plus que doublé dans la récolte.

La matière élémentaire, qui s'est assimilée durant l'accroissement de la plante, ne se représente pas exactement par de l'eau et du carbone; l'hydrogène s'y trouve dans un excès tel, qu'il est impossible de l'attribuer à une erreur d'analyse. Je discuterai dans un travail particulier les différens rapports suivant lesquels la matière élémentaire est acquise ou éliminée pendant le cours de la vie végétale, et j'espère en déduire des conséquences qui ne seront pas sans utilité pour l'étude des phénomènes chimiques de la végétation.

§ II.

Culture du trèfle dans un sol stérile.

Dans un champ de trèfle ensemencé au printemps de l'année dernière, j'ai choisi plusieurs plants de même hauteur. On a enlevé la terre qui adhérait aux racines,

en les lavant avec beaucoup d'attention sous un filet d'eau ; les plants ont été ensuite essuyés avec du papier non collé, puis on les a exposés à l'air pendant quelques heures.

Trois plants de trèfle, conservés pour l'analyse, ont pesé à l'état vert 6g,750.

Trois autres plants, qui pesaient 6g,820, ont été immédiatement plantés dans du sable récemment calciné, et humecté avec de l'eau distillée. Le trèfle a été planté le 28 mai, et mis aussitôt à l'abri des poussières de l'atmosphère. Sa végétation a langui dans les premiers jours; mais bientôt après, elle a pris une vigueur remarquable. Au bout d'un mois la hauteur du trèfle avait doublé; les feuilles avaient une belle couleur verte; la plante paraissait aussi belle que le trèfle du même âge, qui avait continué sa croissance dans les champs. Vers le 8 juillet, les fleurs commencèrent à se manifester. Le 15, ces fleurs étaient d'un beau rouge incarnat. Le 1er août, on cessa d'arroser pour laiser sécher la plante.

Les racines avaient pris très peu de développement; les extrémités étaient très chevelues, mais l'espèce de fuseau qui constitue le corps de la racine n'avait fait aucun progrès. Le trèfle récolté, après avoir été débarrassé du sable adhérent, fut desséché à l'étuve et réduit en poudre.

Analyse du trèfle avant l'expérience.

Les trois plants de trèfles, pesant verts 6,750, ont été séchés, pulvérisés et desséchés de nouveau dans le vide sec à la température de 110°. Dans cet état, le trèfle pesait 1,106.

0,200 de trèfle sec ont laissé 0,040 de cendres = 0,200. Le trèfle supposé privé de matière terreusc aurait pesé 0,875.

Matière desséchée.	Matière privée de terre.	
0,264	0,211	ont donné : acide carbonique 0,332, eau 0,103.
0,414	0,332	ont donné : azote $11^{cc},2$, th. $21°$, bar. $0^{m},750$ = azote 3,90.
0,205	0,164	ont donné : azote $5^{cc},3$, th. $21°,5$, bar. $0^{m},750$ = azote 3,61.

Composition du trèfle avant l'expérience, cendres déduites.

Carbone........	43,42
Hydrogène......	5,40
Oxigène........	47,43
Azote..........	3,75
	100,00

Analyse du trèfle en fleur récolté après l'expérience.

Le trèfle récolté desséché à la température de 110°, dans le vide, a pesé $2^{g},754$.

0,500 de trèfle sec ont laissé 0,089 de cendres, avec lesquelles se trouvait le sable qui était resté adhérent aux racines. La récolte, privée de cendre et de sable, devait par conséquent peser $2^{g},264$.

Mat. desséchée à 110°.	Cendres déduites.	
0,310	0,255	ont donné : acide carbon. 0,491, eau 0,144 = C. 53,1, H. 6,23.
0,266	0,220	ont donné : acide carbon. 0,421, eau 0,126 = C. 52,9, H. 6,70.
0,537	0,441	ont donné : azote $9^{cc},7$, therm. 17°, bar. $0^{m},743$ = azote 2,49.
0,497	0,408	ont donné : azote $8^{cc},7$, therm. 17°, bar. $0^{m},744$ = azote 2,44.
0,517	0,425	ont donné : azote $9^{cc},1$, th. 17°,2, bar. $0^{m},740$ = azote 2,43.

Composition du trèfle en fleur récolté.

Carbone........	53,00
Hydrogène......	6,41
Oxigène........	38,14
Azote..........	2,45
	100,00

Résumé de l'expérience.

Le trèfle transplanté privé de cendres pesait $0^{gr},884$
Après 63 jours de culture, il a pesé...... $2^{gr},264$

Gain pendant la culture $1^{gr},380$

	Carbone.	Hydrog.	Oxigène.	Azote.
Le trèfle avant la culture contenait	0,384	0,048	0,419	0,033
Après la culture	1,200	0,145	0,863	0,056
Différences	+ 0,816	+ 0,097	+ 0,444	+ 0,023

Ainsi, après ces deux mois de végétation, aux dépens

déterminer une élévation verticale de moins de 8400 pieds, qui est celle du Canigou dans les Pyrénées. La masse de chaque montagne de la chaîne des Andes est si énorme, que toute détermination d'altitude au dessus du niveau de la mer y est nécessairement composée d'une mesure barométrique et d'une trigonométrique. J'avais inutilement apporté avec moi le sextant et les autres instrumens. La cime du Chimborazo restait cachée par un brouillard épais.

De la plaine haute de Sisgun, on monte assez brusquement jusqu'à la laguna de Yana-Coche, petit lac alpin. Je n'étais descendu de mon mulet, tout le long de la route, que pour cueillir çà et là des plantes avec M. Bonpland, mon compagnon de voyage. L'Yana-Coche ne mérite pas le nom de lac; c'est un bassin circulaire dont le diamètre est à peine de 130 pieds. Le ciel devenait de plus en plus trouble; mais entre les couches de brouillard et au dessus d'elles, étaient épars des groupes de nuages isolés. La cime du Chimborazo se montra pendant quelques minutes. Comme dans la nuit précédente il était tombé beaucoup de neige, je laissai mon mulet à l'endroit où nous rencontrâmes la limite inférieure de cette neige récente, limite qu'il faut se garder de confondre avec celle des neiges perpétuelles. Le baromètre indiquait que nous venions d'atteindre à une altitude de 13,500 pieds. Sur d'autres montagnes j'ai vu également, près de l'équateur, neiger jusqu'à une altitude de 11,200 pieds, mais pas plus bas. Les Indiens qui m'accompagnaient ne quittèrent leurs mulets qu'à la limite des neiges éternelles, c'est-à-dire à la hauteur du Mont-Blanc, cime qui, sous cette latitude de 1° 27′ S., serait à peine constamment

Le 20 juin, j'ai pris dans un champ de jeunes plants d'avoine. Les racines furent lavées et essuyées avec les précautions que j'avais prises pour les trèfles.

Trois tiges d'avoine, conservées pour l'analyse, ont pesé 10g,300. Quatre des mêmes tiges, destinées à l'expérience, pesant 14,370, ont été disposées à l'abri des poussières, les racines plongées dans de l'eau distillée. Vers la mi-juillet la longueur des tiges avait presque doublé. A cette époque l'avoine avait l'aspect de la plante qui était restée dans les champs. A la fin juillet, les grappes étaient formées, la plante se trouvait en fleurs. Vers le 10 août, le grain parut mûr, et l'on fit sécher la plante entière à l'étuve; on la réduisit en poudre pour pouvoir achever la dessiccation dans le vide à 110°.

Analyses des plants d'avoine soumis à l'expérience.

Les jeunes plants réservés pour l'analyse, pesant verts 10g,300, se sont réduits à 1g,354. Après la dessiccation dans le vide à 110°, 0g,173 de substance séchée ont laissé 0,030 de cendre = 0,174.

Matière séchée.	Matière privée de cendres.
0,281	0,233 ont donné : acide carbonique 0,446, eau 0,143.
0,542	0,448 ont donné : azote 15cc,6, therm. 22°, bar. 0m,749 = azote 3,86.
0,339	0,280 ont donné : azote 9cc,4, therm. 22°, bar. 0m,750 = azote 3,83.

Composition des jeunes plants d'avoine âgés de 50 jours.

Carbone.........	53,0
Hydrogène.......	6,8
Oxigène.........	36,4
Azote...........	3,8
	100,00

Analyses de l'avoine récoltée (tiges, racines, graines).

Matière sèche.	Matière privée de cendres.	
0,295	0,264	ont donné : acide carbonique 0,460, eau 0,146 = carb. 48,2, hydr. 6,1.
0,296	0,265	ont donné : acide carbonique 0,460, eau 0,156 = carb. 48,0, hydr. 6,4.
0,535	0,480	ont donné : azote $7^{cc},0$, therm. 18°, barom. $0^{m},740$ = azote 1,64.
0,570	0,511	ont donné : azote $7^{cc},7$, therm. 17°, barom. $0^{m},747$ = azote 1,72.

Composition de l'avoine récoltée (plante entière).

Carbone.........	48,1
Hydrogène.......	6,2
Oxigène.........	44,0
Azote...........	1,7
	100,0

Résumé de l'expérience.

Les jeunes plants d'avoine soumis à l'expérience pesaient 1gr,560

La plante récoltée a pesé............. 3gr,118

Gain pendant la culture... 1gr,558

	Carbone.	Hydrog.	Oxig.	Azote.
Avant l'expérience la plante contenait	0,827	0,106	0,568	0,059
Après 41 jours de végétation	1,500	0,193	1,372	0,053
Différences	+0,673	+0,087	+0,804	—0,006

Dans cette expérience, l'analyse, loin d'indiquer qu'il y ait eu gain d'azote durant la végétation, signale au contraire une légère perte de ce principe.

Les expériences rapportées dans ce mémoire montrent : 1° que les pois semés dans un sol absolument stérile et arrosé avec de l'eau pure, peuvent acquérir un développement complet et accomplir toutes les phases de la végétation, jusqu'à donner des graines d'une maturité parfaite. L'azote fait partie des élémens pris à l'eau ou prélevés sur l'atmosphère, et qui se sont assimilés dans la plante.

2° Que le trèfle développé dans un sol fertile, et cultivé ensuite sans le concours de matières organiques mortes, a fixé également de l'azote.

3° Que l'avoine enlevée à un sol fumé, et placée dans les mêmes conditions que le trèfle, a pris à l'air du carbone, de l'hydrogène et de l'oxigène, sans s'assimiler de l'azote, l'analyse indiquant, au contraire, une faible perte de ce principe.

Les recherches que j'ai entreprises semblent donc établir que dans plusieurs conditions certaines plantes sont aptes à puiser de l'azote dans l'air. Mais dans quelles circonstances, à quel état l'azote se fixe-t-il dans les végétaux ? c'est ce que nous ignorons encore.

En effet, l'azote peut entrer directement dans l'organisme des plantes, si leurs parties vertes sont aptes à se fixer. Cet élément peut encore être porté dans les végétaux, par l'eau toujours aérée, qui est aspirée par leurs racines. Enfin, il est possible, comme le pensent plusieurs physiciens, qu'il existe dans l'air une infiniment petite quantité de vapeurs ammoniacales.

Dans un travail sur les assolemens, que je publierai bientôt, je crois avoir constaté par de nombreuses analyses, que dans la grande culture, l'azote contenu dans une succession de récoltes, excède toujours, et souvent dans une très forte proportion, l'azote qui se trouvait primitivement dans les engrais consommés pour les produire. Cet excès provient évidemment de l'air, et il est plus que propable que dans cette circonstance une partie de l'azote excédant, entre dans les plantes à la faveur du nitrate d'ammoniaque, nitrate qui, d'après les analyses de M. Liebig, se rencontre fréquemment dans l'eau des pluies d'orages. Dans cette occurrence, ce serait donc un phénomène électrique qui disposerait l'azote de l'atmosphère à s'unir aux végétaux. Mais avant de se prononcer définitivement sur cette explication, il faut savoir si le nitrate d'ammoniaque peut réellement concourir à la production des principes azotés qu'on rencontre dans toutes les plantes; en un mot, il faut rechercher

dessus de zéro. La température de la terre à + 5° 8 doit donc être attribuée à la chaleur intérieure de la montagne de dolérite ; je ne dis pas à sa masse totale, mais aux courans d'air qui s'élèvent des couches inférieures de la croûte du globe.

Après que nous eûmes grimpé avec précaution pendant une heure, l'arête devint moins raide ; mais malheureusement le brouillard resta aussi épais qu'auparavant. Nous commençâmes tous, par degrés, à nous trouver très mal à notre aise. L'envie de vomir était accompagnée de quelques vertiges, et bien plus pénible que la difficulté de respirer. Le métis de San-Juan, uniquement par bonté d'âme, et nullement par un motif intéressé, n'avait pas voulu nous quitter. C'était un paysan robuste et pauvre, qui souffrait plus que nous. Nos gencives et nos lèvres saignaient. La tunique conjonctive des yeux était, chez nous tous sans exception, gorgée de sang. Ces symptômes d'extravasation de sang dans les yeux et d'éruption sanguine aux gencives et aux lèvres n'avaient rien d'inquiétant pour nous, puisque nous les connaissions par un grand nombre d'exemples. En Europe, M. Zumstein commença à rendre du sang à une hauteur bien moins considérable sur le Mont-Rosa. A l'époque de la conquête de la région équinoxiale de l'Amérique, les guerriers espagnols ne montèrent pas au dessus de la limite inférieure des neiges perpétuelles, par conséquent pas au delà de la hauteur du Mont-Blanc, et cependant Acosta, dans son *Historia natural de las Indias*, espèce de géographie physique, que l'on peut appeler un des chefs-d'œuvre du seizième siècle, parle en détail « de malaises et de crampes d'estomac, comme de sym-

celle-ci une ou deux fois par le charbon animal, on les obtient d'une pureté parfaite.

Ce procédé réussit très bien lorsqu'on traite une petite quantité d'écorce à la fois. Mais cela n'a plus lieu quand on veut en préparer par ce procédé une grande quantité. C'est que les écorces de la racine du pommier contiennent outre la phlorizine plusieurs autres substances et en particulier une matière solide, incolore, incristallisable, d'une saveur excessivement astringente, qui absorbe rapidement l'oxigène de l'air et se convertit en une résine rouge peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, et qui dans cet état jouit de la propriété d'empêcher la cristallisation de la phlorizine.

Cette matière se détruit par son contact avec l'atmosphère pendant le temps qu'il faut employer pour épuiser par une longue ébullition une grande quantité d'écorce. Aussi, les eaux-mères contiennent-elles des quantités considérables de cette résine rouge, dont à coup sûr il n'existe pas trace dans l'écorce fraîche.

On obtient, au contraire, et plus facilement et en plus grande quantité, la phlorizine en traitant par de l'alcool faible à une température de 50 à 60° les écorces fraîches ou sèches des racines du pommier. Après un contact de quelques heures, on décante la liqueur, on en sépare l'alcool par la distillation; le refroidissement du liquide resté dans l'alambic fournit de la phlorizine moins colorée. Traitée ensuite une ou deux fois au besoin par le charbon animal, on l'obtient d'une pureté parfaite.

Préparée par l'une ou l'autre méthode, la phlorizine a les propriétés suivantes :

C'est une matière solide, d'un blanc satiné, d'un aspect différent selon l'état de la dissolution d'où elle provient. Elle se présente en houppes soyeuses formées par des aiguilles fines, lorsqu'elle se dépose d'une dissolution concentrée. Elle cristallise, au contraire, en longues aiguilles plates, brillantes et contournées quand on abandonne une dissolution faible à un refroidissement lent.

Elle a une saveur amère peu prononcée, suivie d'une saveur douceâtre. L'eau froide la dissout à peine, l'eau bouillante la dissout en toute proportion.

L'alcool et l'esprit de bois la dissolvent en grande quantité à toute température.

L'éther même bouillant n'en dissout que des traces. Un mélange d'alcool et d'éther la dissout très bien.

Bien pure, elle n'a aucune action sur les couleurs végétales.

La phlorizine ne contient point d'azote; elle est uniquement composée de carbone, d'hydrogène et d'oxigène. Cristallisée en aiguilles fines ou en lames plates, elle a fourni les résultats suivans :

I. $0^{gr},450$ cristallisés en aiguilles fines ont donné $0^{gr},875$ acide carbonique et $0^{gr},250$ eau.

II. $0^{gr},400$ du même ont donné $0^{gr},767$ acide carbonique et $0^{gr},225$ eau.

III. $0^{gr},500$ du même ont donné $0^{gr},980$ acide carbonique et $0^{gr},270$ eau.

IV. $0^{gr},400$ cristallisés en longues aiguilles ont donné $0^{gr},768$ acide carbonique et $0^{gr},225$ eau.

Ce qui représente en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	53,8	54,0	54,2	54,1
Hydrogène...	6,1	6,2	6,0	6,2
Oxigène.....	40,1	39,8	39,8	39,8
	100,0	100,0	100,0	100,0

Les nombres les plus simples d'atomes qui conviennent le mieux à ces analyses me paraissent être les suivans :

C^{64}	2448,64	54,2
H^{42}	262,50	5,8
O^{18}	1800,00	40,0
	4511,14	100,0

Pour tâcher de mettre ces rapports d'atomes hors de tout doute, j'ai combiné la phlorizine avec l'oxide de plomb. A cet effet, j'ai versé dans une dissolution bouillante de phlorizine une dissolution de sous-acétate de plomb en prenant la précaution de laisser toujours un grand excès de phlorizine. Lors du mélange des deux liquides, il se fait un précipité qui, lavé par de l'eau bouillie et desséché à la température ordinaire, constitue un corps blanc légèrement jaunâtre.

Ce sel m'a offert des irrégularités singulières dans sa préparation; formé dans une dissolution bouillante, il contient constamment la même quantité de base; mais produit au sein de liqueurs à des températures diverses, la quantité de base contenue dans le sel variera suivant la température à laquelle il s'est formé, et au lieu d'obtenir 59 et 60 d'oxide de plomb pour cent, comme on le verra bientôt, on en obtient entre 55 et 60.

Ce sel m'a présenté une autre particularité. On sait que les sels de plomb perdent ordinairement toute l'eau qu'ils peuvent perdre à la température de 120° environ. Au contraire, le phlorizate de plomb retient encore de l'eau après avoir été chauffé à 140° dans le vide ou à la même température dans un courant d'air sec.

En élevant la température à 170°, on élimine toute l'eau qu'il peut perdre sans se décomposer. Le sel qui n'avait point changé de couleur à la température de 140° prend subitement une couleur jaune foncé à 160° environ.

Voici les résultats donnés par son analyse :

I. $0^{gr},435$ matière ont donné $0^{gr},354$ sulfate de plomb.

$0^{gr},935$ de la même matière ont donné $0^{gr},862$ acide carbonique et $0^{gr},177$ eau.

II. 0,521 d'une autre ont donné $0^{gr},425$ sulfate de plomb.

$0^{gr},728$ de la même ont donné $0^{gr},664$ acide carbonique et $0^{gr},138$ eau.

III. 0,600 d'une autre matière ont donné 0,347 mélange d'oxide de plomb et de plomb métallique, dont 0,132 plomb métallique.

$1^{gr},000$ de la même ont donné $0^{gr},197$ eau et $0^{gr},913$ acide carbonique.

IV. 0,600 d'une autre ont donné $0^{gr},350$ mélange d'oxide et de métal, dont 0,067 plomb métallique.

Ces résultats fournissent en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Oxide de plomb.....	59,8	60,0	59,66	59,2
Carbone.........	25,4	25,3	25,26	»
Hydrogène.......	2,1	2,1	2,18	»
Oxigène.........	12,7	12,6	12,90	»
	100,0	100,0	100,00	

ou pour la matière organique :

	I.	II.	III.
Carbone	63,4	63,13	62,6
Hydrogène.....	5,1	5,27	5,4
Oxigène	31,4	31,60	32,0
	100,0	100,00	100,0

Calculant d'après ces données le rapport de l'oxigène de la base contenue dans le sel à celui de la matière organique, on le trouve dans le rapport de 1 : 3, et on voit que le sel doit être formé de $C^{16} H^{7\,1/2} O^5 PbO$.

Mais comme l'analyse de la phlorizine cristallisée a donné le double de ces nombres et qu'ils sont indivisibles sans fraction, on doit envisager ce sel comme un sel bibasique et dont la composition est :

C^{64}	2448,64	26,0
H^{30}	187,50	1,9
O^{12}	1200,00	12,9
4Pb O	5578,00	59,2
	9414,14	100,0

et pour la matière organique :

C^{64}	2448,6	63,8
H^{30}	187,5	4,9
O^{12}	1200,0	31,3
	3836,1	100,0

formule qui s'accorde avec les résultats des analyses citées plus haut.

La formule telle qu'elle nous est donnée par l'analyse du phlorizate de plomb ne donne pas nécessairement le véritable équivalent de ce corps; car on pourrait diviser tous les atomes par 2, mais l'étude de l'action de la chaleur sur la phlorizine, ainsi que d'autres réactions, vont prouver que le sel de plomb doit être envisagé comme un sel quadribasique qui a pour formule :

$$C^{64}\ H^{30}\ O^{12},\ 4Pb\ O.$$

La phlorizine soumise à une chaleur de 100° perd son apparence cristalline en même temps qu'elle laisse échapper de l'eau. Vient-on à élever la température, on remarque que la matière s'affaisse et entre en fusion à 106° environ. A 109°, la fusion est complète. La matière fondue a l'aspect d'une résine incolore liquéfiée. Une fois la fusion achevée, la matière se fige malgré l'élévation de la température. A 118°, elle a encore de la mollesse. A 130°, elle est entièrement dure, ayant l'apparence de la gomme arabique. En continuant d'élever la température, elle se fond de nouveau vers 158 à 160°. Liquéfiée, on peut élever la température jusqu'à près de 200° sans que des phénomènes particuliers apparaissent.

Ce terme atteint, la matière entre en une vive ébullition, laisse échapper encore de l'eau et se colore en

rouge très foncé. En élevant la température davantage, par exemple jusqu'à 350°, cette matière se décompose à son tour en donnant tous les produits qui résultent de la décomposition des matières organiques non azotées.

Voici les résultats de la perte d'eau obtenue dans les différentes phases de l'action de la chaleur sur ce corps :

0gr,782 phlorizine desséchée dans le vide à la température ordinaire furent mis dans un creuset de platine taré. Le creuset lui-même fut placé dans un bain d'huile. Celui-ci fut chauffé à 100° et placé dans le vide. Retiré du vide et chauffé de nouveau à la même température jusqu'à ce que la perte reste constante, on l'a trouvée égale à 0,056, ce qui équivaut à 7,16 pour cent. Ayant remis de nouveau le creuset dans le bain d'huile, qui cette fois-ci fut chauffé à 110°, température à laquelle la matière s'est fondue, et remettant le tout de nouveau sous le vide, on a encore trouvé une perte de 0gr,005, ce qui fait une perte totale de 0,061 ou 7,8 pour cent.

Ayant de nouveau posé le creuset dans le bain d'huile et élevant graduellement la température jusqu'à ce que la matière qui s'y était figée se fût de nouveau liquéfiée, celui-ci pesé n'avait nullement changé de poids. La température fut encore élevée jusqu'à 185° sans éprouver la moindre perte. Arrivée à 200° environ, la matière est entrée en une vive ébullition. Ayant élevé encore la température jusqu'à 275°, la perte est restée constante et on l'a trouvée égale à 0gr,120 ou 15,3 d'eau pour cent.

On voit par ce qui précède que le corps en question perd toute son eau, c'est-à-dire 7,8 pour cent à la température de 106° environ, et on verra plus tard que le

corps rouge qui se produit à la température de 200° doit être envisagé plutôt comme un résultat de décomposition que comme une simple déshydratation de la phlorizine elle-même. On n'a donc pas cherché si la perte d'eau de 15,3 était bien constante, mais bien tâché par plusieurs déterminations successives de démontrer que la phlorizine perd entre 7,6 et 7,9 d'eau pour cent. Dans les différens résultats que l'on rapporte plus bas, on a toujours examiné si la matière desséchée possédait la propriété de reproduire la phlorizine avec ses principaux caractères.

$0^{gr},942$ de matière furent introduits dans l'appareil de dessiccation de M. Liebig. On a fait passer à travers cet appareil placé dans une dissolution saturée et bouillante de sel marin un courant d'air sec jusqu'à ce que la perte soit trouvée constante : on l'a trouvée égale 0,073 ou 7,7 pour cent.

$0^{gr},740$ furent exposés dans le même appareil à un courant d'air sec à la température de 140°, et la perte fut de 0,059 ou 7,9 pour cent.

$1^{gr},857$ exposés dans un courant d'air sec à 160° donnèrent une perte de $0^{gr}145$ ou 7,8 pour cent.

Enfin, $1^{gr},710$ desséchés dans le même appareil à 175° sont devenus 1,578, ou 7,7 pour cent de perte.

Examinons maintenant successivement chacun des corps produits par l'action de la chaleur.

Le premier corps, c'est-à-dire la matière fondue obtenue à 106° et qui s'est figée à 130°, possède toutes les propriétés de la phlorizine elle-même. Dissoute dans l'eau ou dans l'alcool, elle reproduit la phlorizine intacte et cristallisée.

Le second, celui produit par la fusion du précédent, possède encore toutes les propriétés chimiques de la phlorizine. En effet, il se décompose sous l'influence des acides en phlorétine et en sucre de raisin, comme on fera voir que la phlorizine le fait lorsqu'on s'occupera de l'examen de l'action des acides sur ce corps ; de même qu'elle, il se combine à l'oxide de plomb en reproduisant un sel de plomb qui contient les mêmes quantités d'acide et de base que le phlorizate de plomb lui-même. Mais tout récemment préparé, il est moins soluble dans l'eau que la phlorizine et se dépose de sa dissolution sans affecter de forme cristalline. Cependant, il lui faut bien peu de chose pour la reprendre ; car si on abandonne la dissolution étendue de ce corps à une évaporation, il se cristallise bien souvent ; si on le fait bouillir sans dissolution dans l'eau pendant quelque temps, on voit ce corps reprendre la propriété de cristallisation. Ne doit-on donc pas voir dans ce corps-là un cas de dimorphisme ?

Le dernier n'a plus rien des propriétés du corps d'où il provient. D'un rouge foncé, il est à peine soluble dans l'eau bouillante. Il se dissout, au contraire, dans l'alcool et dans les dissolutions alcalines. Il ne se décompose plus en phlorétine et en sucre de raisin, comme le faisait le précédent.

Je n'ai pas fait une étude aussi attentive de ce corps qu'il paraît le mériter. En effet, si l'on cherche par le calcul quelle serait la quantité d'eau pour cent que perdrait la phlorizine cristallisée pour se constituer phlorizine anhydre, ou telle du moins qu'elle se trouve dans le phlorizate de plomb, on trouve que ce serait 15 pour

cent. Or, l'expérience a donné 15,3. Si donc ce corps représente la phlorizine anhydre, ne pourrait-on pas se demander s'il ne serait pas à la phlorizine ce que le caramel est au sucre.

Revenons maintenant à la perte d'eau éprouvée par la phlorizine, et cherchons si à son aide on peut fixer son véritable équivalent.

Dans toutes les déterminations de la perte d'eau, on a constamment trouvé qu'elle s'élève de 7,7 à 7,9 pour cent.

Cherchant par le calcul à quel nombre d'équivalens d'eau correspondrait la moyenne des différentes pertes, en admettant toutefois la formule $C^{64} H^{28} O^{18}$, on trouve qu'elle équivaudrait à trois atomes d'eau. Cette composition donne une perte de 7,5 pour cent.

D'après cette formule, la phlorizine desséchée doit contenir :

C^{64}	2448,64	58,6
H^{36}	225,00	5,4
O^{15}	1500,00	36,0
	4173,64	100,0

L'analyse élémentaire de la phlorizine desséchée va prouver que telle est en effet la composition de ce corps.

En voici les résultats :

I. $0^{gr},306$ matière produite à 110° ont produit $0^{gr},159$ eau et $0^{gr},644$ acide carbonique.

II. $0^{gr},346$ à 160° ont donné $0^{gr},180$ eau et $0^{gr},732$ acide carbonique.

III. $0^{gr},400$ même température que la précédente ma-

tière ont donné 0gr,840 acide carbonique et 0gr,202 eau.

Ces résultats fournissent en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone	58,2	58,6	58,1
Hydrogène	5,7	5,7	5,6
Oxigène	36,1	35,7	36,3
	100,0	100,0	100,0

nombres qui s'accordent avec la formule précédente.

Si l'on compare maintenant la formule de la phlorizine cristallisée à celle de la même substance desséchée et la formule de celle-ci à celle de la phlorizine anhydre, on voit que sous l'influence de la chaleur la phlorizine cristallisée perd trois équivalens d'eau et que cette matière à son tour perd sous l'influence de l'oxide de plomb trois autres équivalens d'eau. Ainsi :

$C^{64}\ H^{30}\ O^{12}$ .... phlorizine anhydre,
$C^{64}\ H^{30}\ O^{12} + 3H^2\ O$....... phlorizine desséchée,
$C^{64}\ H^{30}\ O^{12} + 3H^2\ O + 3Aq$ phlorizine cristallisée.

On pourrait envisager la composition de ce corps d'une autre manière et admettre que 2 ($C^{32}\ H^{18}\ O^6$) se combinent à trois atomes d'eau pour faire la phlorizine desséchée, laquelle prendrait à son tour trois atomes d'eau de cristallisation. Mais l'action combinée de l'ammoniaque, de l'air et de l'eau rendent cette manière d'interpréter les faits peu vraisemblable.

Action des acides sur la phlorizine.

Les acides sulfurique, phosphorique, chlorhydrique,

iodhydrique, quel que soit leur état de concentration, dissolvent à froid la phlorizine sans lui faire subir la moindre altération. Un contact long-temps prolongé de ces corps la décompose en sucre de raisin et en cet autre produit cristallisé que va nous offrir l'action de tous les acides dilués, les acides nitrique et chrômique exceptés.

Les acides minéraux étendus d'eau et l'acide oxalique lui-même la dissolvent à froid; mais il suffit d'élever la solution acide à environ 80 ou 90° pour voir ces solutions perdre toute leur transparence, et en voir précipiter une matière cristalline qui n'est plus du tout de la phlorizine.

La liqueur acide restant, neutralisée par une base susceptible de faire un sel insoluble avec l'acide employé, laisse après évaporation une matière blanche, difficilement cristallisable, sucrée, fermentescible et qui n'est en effet rien autre que du sucre de raisin, comme le prouvent les résultats de l'analyse suivante :

0gr,350 de matière sucrée desséchée dans le vide à la température ordinaire ont donné 0gr,228 eau, et 0,463 acide carbonique.

Ce qui fait en centièmes :

Carbone........	36,6
Hydrogène.......	7,2
Oxigène.........	56,2
	100,0

résultats qui s'accordent avec la formule admise du sucre de raisin :

reur. Je trouvai cette hauteur de 1482 toises, et M. Boussingault, dans une saison absolument différente, par conséquent par un décroissement de chaleur très dissemblable dans les couches d'air superposées les unes aux autres, trouva 1471 toises. D'ailleurs l'opération de Bouguer fut très compliquée, parce qu'il fut obligé de déduire la hauteur du plateau qui réunit les Cordillières orientale et occidentale de la hauteur de la pyramide trachytique l'Illiniza, mesurée par de très petits angles de hauteur, dans la région côtière inférieure de Niguas. La seule grande montagne de la terre dont jusqu'à présent les mesures se sont accordées à un deux cent quarante-sixième près, est le Mont-Blanc; car pour le Mont-Rosa, quatre suites différentes de triangles prises par M. Carlini, astronome et excellent observateur, lui donnèrent pour résultat 2419, 2343, 2357 et 2374 toises, et M. Oriani trouva également par une triangulation 2390 toises : différence, un trente-quatrième.

La première mention détaillée que j'ai rencontrée du Chimborazo est celle qu'en fait Girolamo Benzoni, voyageur italien, spirituel et un peu satirique, dont l'ouvrage fut imprimé à Venise en 1565. Voici ce curieux passage tel que le rend la vieille traduction française : « Partant une fois de Guaiaquil pour aller en Quito, je « passai le grand mont de Chimbo, qui ha plus de qua- « rante mil, c'est-à-dire dix lieues de hauteur, et si est « entièrement deshabité. Là où n'eut été un Indien qui « me secourut d'un peu d'eau, je crois que je fusse mort « de soif en chemin. Quand je fus au fest de la mon- « tagne, je m'arrestay un peu pour contempler et regar- « der à mon aise le pays. De quoy je fus si ravy, voyant

corps orangé que je n'ai point examiné, mais que je crois être le même que celui qui est produit par l'action des bases de l'air et de l'eau sur la phlorizine.

Lorsque l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sur la phlorétine, ce gaz s'absorbe rapidement ; la matière s'échauffe, se liquéfie et se maintient en cet état aussi long-temps qu'il y a absorption. La saturation faite, la matière se solidifie sans présenter le moindre aspect cristallin. Dans ce cas, la phlorétine ne perd pas d'eau, mais prend 14,18 ou 13,5 d'ammoniaque pour cent, comme le prouvent les résultats suivans :

$0^{gr},550$	phlorétine devinrent après absorpt.	0,628	14,1
$0^{gr},600$	» » »	0,681	13,5

Calculant d'après cela le poids atomique de la phlorétine, on trouve qu'il est égal à 1400 environ.

Si l'on verse de l'ammoniaque concentrée sur la phlorétine, celle-ci s'y dissout, et se précipite quelques instans après combinée avec lui. Ce précipité est formé de petits grains brillans et jaunes. Cette combinaison abandonnée à l'air libre y perd son ammoniaque. La chaleur chasse également celui-ci de sa solution dans l'eau. Cette dissolution précipite les sels de manganèse, de fer, de zinc, de cuivre, de plomb, d'argent, etc.

L'analyse de la phlorétine m'a donné les résultats suivans :

I. $0^{gr},300$ matière ont donné 0,142 eau et $0^{gr},715$ acide carbonique.

II. $0^{gr},426$ ont donné $0^{gr},208$ eau et $1^{gr},008$ acide carbonique.

III. 0,400 ont donné 0gr,195 eau et 0,950 acide carbonique.

Ou en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone.......	65,9	65,4	65,7
Hydrogène.....	5,2	5,4	5,4
Oxigène	28,9	29,2	28,9
	100,0	100,0	100,0

Ces résultats s'accordent avec la formule C^{12} H^{6} O^{2}. Mais le poids atomique que donne le composé ammoniacal prouve qu'il doit être quadruplé, en admettant que ce sel serait un sel bibasique, et la génération de la phlorétine oblige à y admettre un peu moins d'hydrogène.

On aurait donc :

C^{48}...........	1836	66,2
H^{22}...........	137	4,9
O^{8}............	800	28,9
	2773	100,0

nombres qui satisfont aux analyses données plus haut.

Le phlorétenate de plomb m'a donné les résultats suivans :

I. 0gr,300 préparés en versant une dissolution de sous-acétate de plomb dans un excès de solution de phlorétenate d'ammoniaque, et desséchés dans un courant d'air sec à 140°, ont donné 0gr,276 sulfate de plomb.

II. 0gr,278 autre sel ont donné 0gr,260 sulfate de plomb.

0gr,702 de la précédente matière, représentant 0,219 matière organique, ont donné 0gr,107 eau et 0gr,517 acide carbonique.

Ou en centièmes :

	I.	II.
Oxide de plomb....	67,9	68,7
Carbone..........	»	20,37
Hydrogène........	»	1,69
Oxigène..........	»	9,24
		100,00

ce qui s'accorde passablement avec la formule :

$$C^{48}\ H^{22}\ O^{8},\ 4Pb\ O.$$

En effet :

C^{48}........	1836,4	22,0
H^{22}........	137,5	1,6
O^{8}.........	800,0	9,7
4Pb O.....	5578,0	66,7
	8351,9	100,0

Le défaut de carbone que donne l'analyse tient évidemment à ce que le sel de plomb contient quelque trace d'oxide de plomb. En effet, la formule donne 66,8, tandis que l'expérience a donné 68,7. Mais si l'on fait abstraction de l'oxide de plomb, et que l'on calcule les données fournies par l'analyse précédente pour la quantité de matière organique que le sel contient, on obtient en centièmes :

Carbone........	65,32
Hydrogène......	5,42
Oxigène........	29,26
	100,00

résultats qui s'accordent avec la formule de la matière libre.

Il est remarquable que la phlorétine en se combinant à l'oxide de plomb ne perde pas d'eau.

La même circonstance s'observe dans le sel d'argent : aussi je ne donne l'analyse suivante que pour prouver que c'est en effet sa composition ; l'instabilité du sel d'argent ne m'a pas permis de déterminer l'équivalent de la phlorétine par ce moyen, la quantité d'oxide d'argent variant toujours.

0,500 phlorétinate d'argent préparé, en décomposant le phlorétinate d'ammoniaque par le nitrate d'argent, lavé et desséché à l'abri du contact de la lumière, ont donné 0,133 argent métallique.

$0^g,475$ de la même matière, représentant d'après cela 0,340 matière organique, ont donné $0^g,172$ eau et $0^g,799$ acide carbonique; ce qui fournit en centièmes :

Carbone.........	65,0
Hydrogène.......	5,6
Oxigène.........	29,4
	100,0

Résultats qui s'accordent avec l'analyse de la phlorétine libre.

Comparant maintenant la formule de la phlorizine $C^{64} H^{42} O^{18}$ à celle de la phlorétine $C^{48} H^{22} O^{8}$, on remarque que sous l'influence des acides la phlorizine perd du carbone, de l'hydrogène et de l'oxigène dans les rapports où ils constituent l'eau.

L'expérience directe a donné du sucre de raisin. L'équation suivante explique cette production :

Phlorizine desséchée.		Phlorétine.		
$C^{64}\ H^{36}\ O^{15}$	$=$	$C^{48}\ H^{22}\ O^{8}$	$+$	$C^{16}\ H^{14}\ O^{7}$ ou $1/5$

d'équivalent de sucre de raisin anhydre.

En admettant le sucre tout formé, on pourrait dire que la phlorizine desséchée correspondrait, dans la série des combinaisons saccharines du sucre de raisin, au saccharate de plomb, $C^{48}\ H^{22}\ O^{8}$, équivalant à 2 at. d'oxide de plomb.

La décomposition de la phlorizine en sucre de raisin et en phlorétine paraît remarquable, en ce que ce résultat modifiera certainement l'idée qu'on s'était faite de la production du sucre dans les fruits. En effet, je crois qu'il est permis de se demander si le sucre qui se trouve dans les fruits ne provient pas de l'action décomposante des acides qui se trouvent toujours dans ces fruits, sur des matières que jusqu'ici on n'a pas encore isolées ou examinées dans cette direction.

L'étude de l'action des acides et des bases sur quelques substances organiques neutres fortifie cette manière de voir, et tend même à prouver que cette manière d'agir est assez générale. M. Piria n'a-t-il pas obtenu tout récemment du sucre de raisin et un corps résinoïde par l'action des acides sur la salicine? L'acide gallique obtenu par M. Liebig, en traitant le tannin par les acides et les bases, ne serait-il pas le résultat d'une décomposition pareille, et la perte de charbon et d'eau qu'il éprouve ne serait-elle pas employée à former du sucre? L'acide esculique, que M. Frémy a fait connaître, ne rentrerait-il pas dans cette même série de corps? Tout cela est probable; mais des expériences peuvent seules le prouver.

Action de l'acide nitrique sur la phlorizine, acide phlorétique.

L'acide nitrique dilué, comme tous les acides, dissout à froid la phlorizine sans lui faire subir d'altération. Cependant par un contact long-temps prolongé elle est détruite.

L'acide nitrique concentré la détruit instantanément, avec dégagement de bioxide d'azote, d'acide carbonique, et production d'acide oxalique et d'une matière rouge très foncée. Cette matière, lavée par de l'eau, dissoute dans un alcali et précipitée de nouveau de la solution alcaline par un acide, constitue l'acide phlorétique. Ce corps, d'une couleur puce, velouté, incristallisable, destructible par une chaleur de 150° avec production de bioxide d'azote, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et les alcalis, est insoluble dans les acides dilués; soluble sans altération dans l'acide sulfurique concentré auquel il communique une couleur rouge de sang. L'acide nitrique concentré le détruit par une longue ébullition en produisant de l'acide oxalique et une trace d'une matière amère que l'on prendrait pour de l'acide carbazotique.

Ce corps, préparé soit au moyen de la phlorizine ou de la phlorétine, donne les mêmes résultats à l'analyse. Voici ces résultats :

I. 0g,400 matière ont donné 0,798 acide carbonique et 0,137 eau.

II. 0g,463 idem ont donné 0g,158 eau et 0g,927 acide carbonique.

III. $0^g,500$ idem, préparée au moyen de la phlorétine, ont donné $0^g,989$ acide carbonique et $0^g,170$ eau.

IV. $0^g,653$ ont donné 32 cent. cubes azote humide à 11° C. et $0^m,754$ de pression.

Ce qui fournit en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone	55,2	55,4	55,6
Hydrogène......	3,8	3,7	3,77
Oxigène	35,2	»	»
Azote..........	5,8	»	»
	100,0		

Ce qui donnerait pour formule :

C^{48}...........	1836	55,1
H^{20}...........	125	3,7
Az^2...........	177	5,3
O^{12}...........	1200	35,9
	3338	100,0

En comparant cette formule à celle de la phlorétine, on voit que chaque atome de phlorétine perd H^2, et gagne $Az^2\,O^4$, conformément à la théorie des substitutions.

Ainsi donc l'action primitive de l'acide nitrique sur la phlorizine serait la même que celles des autres acides ; l'acide oxalique et l'acide phlorétique seraient les résultats de l'action consécutive de l'acide nitrique sur le sucre et sur la phlorétine. On aurait :

Phlorizine = { sucre = acide oxalique, acide carbonique, eau.
phlorétine = acide phlorétique.

Ou

$$\underbrace{C^{48}\ H^{22}\ O^{8}}_{\text{Phlorétine.}} - H^{2} + Az^{2}\ O^{4} = \underbrace{C^{48}\ H^{20}\ Az^{2}\ O^{12}}_{\text{Acide phlorétique.}}.$$

Action de l'ammoniaque.

Lorsqu'on soumet la phlorizine cristallisée à un courant de gaz ammoniaque, elle se fond, absorbe 11 à 12 pour cent de ce gaz, et, la saturation faite, elle se prend en une masse incolore.

Que l'on abandonne ce corps au contact de l'air sec, on ne verra apparaître aucun phénomène ; mais vient-on à saturer l'air d'humidité ou à mouiller ce composé, on remarque alors que la phlorizine se fonce en couleur, de jaune serin elle deviendra orangé, puis rouge, puis pourpre, puis bleu foncé. Pendant cette action il y a une forte absorption d'oxigène.

Malheureusement l'étude de ce corps est très difficile, à cause de sa préparation elle-même qui est extraordinairement délicate.

Si cette masse bleue que l'on vient d'obtenir par cette action était toujours un corps unique, ou si c'était le seul corps qui pût se former, rien ne serait plus facile. Mais, comme on le verra bientôt, de la destruction du corps bleu par les mêmes agens qui ont déterminé sa formation, il en naît un autre. Aussi m'est-il souvent arrivé de perdre entièrement le corps bleu, et de n'obtenir que le produit résultant de la décomposition de ce dernier.

Cette destruction est inévitable quand en place d'air

atmosphérique on veut se servir d'oxigène pur. Alors la matière bleue se trouve détruite à mesure qu'elle se forme.

Quoi qu'il en soit, voici le procédé par lequel on se la procure le plus sûrement :

J'ai posé sous une cloche d'environ dix litres une capsule contenant une solution d'un sel ammoniacal, de laquelle je pouvais dégager à volonté de l'ammoniaque. Au dessus de cette capsule j'ai placé autant de tasses, séparées les unes des autres par une lame de verre, que la cloche pouvait en contenir. J'ai couvert légèrement le fond de chaque tasse par de la phlorizine humide. J'ai mis enfin le tout sur un grand plat rempli d'eau, afin de tenir l'air contenu aussi humide que possible.

L'appareil ainsi disposé, j'ai dégagé de l'ammoniaque du sel ammoniacal au moyen de fragmens de potasse que j'y projetais, et je l'ai abandonné dans cet état pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps la surface de la matière contenue dans chaque tasse était déjà convertie en un liquide épais et très foncé. Alors j'ai remué le tout, dégagé de nouveau de l'ammoniaque et abandonné encore l'appareil pendant vingt-quatre heures. Ainsi, après quatre ou cinq jours d'action, selon la température de l'air et suivant que l'on a plus ou moins remué la masse, le tout se présente sous l'aspect d'un sirop très épais et si foncé qu'il paraît noir.

Ce liquide, comme je l'ai fait pressentir en commençant, n'est pas une simple dissolution d'un seul corps. Il contient, outre l'ammoniaque libre et cette matière colorante nouvelle, de la phlorizine non décomposée. Il est nécessaire qu'il en reste, car c'est là le seul moyen

que j'ai pu découvrir pour garantir la matière colorante de sa destruction.

Cependant, malgré toutes les précautions qu'on a prises, il s'y trouve toujours une petite quantité d'une matière rouge brunâtre, amère, peu soluble dans l'alcool, mais beaucoup plus que la matière colorante bleue. Cette matière se produit surtout sur les bords des tasses, et l'on ne manque pas de s'en apercevoir quand on examine l'appareil après un certain temps d'action. On doit minutieusement écarter ce produit; car, une fois mêlé, il est très long et peut être impossible de le séparer entièrement de la matière colorante principale.

Un examen des produits, résultant de l'action qui nous occupe, m'a montré que le corps bleu qui se trouve dans la matière telle que la donne la réaction pouvait être séparé des matières qui l'accompagnent au moyen de l'alcool concentré, pourvu que cette masse ne contînt pas un très grand excès d'ammoniaque. Craignant de détruire la matière par la chaleur, je l'ai exposée pendant quelque temps dans le vide au dessous de l'acide sulfurique. Lorsque par cette exposition la plus grande partie de l'ammoniaque s'était séparée, j'ai versé la matière délayée d'une petite quantité d'eau dans un grand excès d'alcool, et j'obtins un précipité du plus beau bleu. Par ce premier traitement j'ai séparé la phlorizine qui s'y trouve mêlée, puisqu'elle est très soluble dans l'alcool, ainsi qu'une grande partie du corps extractiforme qui s'y trouve comme on vient de le voir.

Après avoir filtré et lavé la matière par une nouvelle quantité d'alcool, je l'ai comprimée entre des doubles de papier Joseph; puis je l'ai fait bouillir avec une nouvelle

quantité d'alcool presque anhydre pour enlever les dernières traces de matières solubles dans ce véhicule. Cette matière, dissoute dans un peu d'ammoniaque caustique et évaporée sous une cloche contenant des fragmens de potasse, se présente avec les propriétés d'un corps solide, incristallisable, d'une saveur amère ammoniacale, d'un bleu pourpre, ayant un reflet cuivreux, inaltérable à l'air sec, très soluble dans l'eau froide, à laquelle elle communique une couleur bleu magnifique. Cette solution abandonne de l'ammoniaque lorsqu'on la chauffe, et laisse précipiter un corps rouge.

Celui-ci est insoluble dans l'alcool d'esprit de bois, ainsi que dans l'éther.

Soumis à l'action de la chaleur, il perd de l'eau et de l'ammoniaque. Le chlore le décolore instantanément. Les acides dilués en précipitent une matière rouge tellement intense, qu'elle paraît noire. Les acides concentrés, l'acide nitrique excepté, le dissolvent sans altération en le colorant en rouge de sang ; les alcalis dégagent de l'ammoniaque de ces solutions, et restent entièrement rouges lorsque l'ammoniaque en est entièrement chassé.

Traité par une matière désoxigénante, il perd instantanément sa couleur et devient incolore. L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque produisent cette réaction, en même temps, qu'ils laissent déposer du soufre. Le protoxide d'étain dissous dans la potasse décolore également ce corps.

La solution incolore, mise au contact de l'air, en absorbe rapidement l'oxigène et reprend sa belle couleur bleue. La solution, mise en contact avec l'hydrate d'a-

lumine, est également décolorée. L'alumine se colore en bleu, et l'ammoniaque devient libre.

Sa solution précipite les sels de fer, de zinc, de plomb, d'argent, et laisse un sel ammoniacal correspondant.

Sans aucun doute cette matière est un sel ammoniacal d'une matière colorante nouvelle que je nommerai *phlorizéine*.

Son analyse m'a donné les résultats suivans :

I. $0^g,300$ matière ont donné 0,500 acide carbonique et $0^g,170$ eau.

$0^g,400$ même matière ont donné 22,37 cent. cubes gaz azote humide à 16° et $0^m,759$ pression.

II. $0^g,350$ autre matière ont donné $0^g,578$ acide carbonique et $0^g,198$ eau.

$0^g,479$ de la même ont donné 28 cent. cubes gaz azote humide à 19,5, et $0^m,764$ pression.

III. $0^g,400$ autre matière ont donné $0^g,655$ acide carbonique et $0^g,224$ eau.

Ce qui fournit en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone.....	46,1	45,7	45,0
Hydrogène....	6,2	6,2	6,2
Azote........	6,2	6,8	»
Oxigène......	41,8	41,3	»
	100,0	100,0	

Résultats qui peuvent se représenter par la formule suivante :

tière, indépendamment de la graisse, elle fournit aussi de l'oxalate de chaux et un peu de jaune amer. A la distillation elle donne beaucoup d'huile empyreumatique et un produit aqueux acide.

D'après les principales propriétés de cette substance, elle peut être considérée comme du terreau charbonneux. Son poids était de 0,9 grammes pour les 5 grammes de sporules employés.

Il résulte de ces recherches que les sporules de l'agaric encrier sont composés sur 100 parties de :

1° Géine	39,6
2° Terreau charbonneux	18,0
3° Ligneux	18,0
4° Acide géique	9,0
5° Oxalate de chaux	6,0
6° Huile fixe fluide	5,0
7° Extrait de champignon	2,4 ?
8° Oxide de fer, traces de magnésie, de phosphate de chaux et perte	2,0
	100,0

La composition que je viens de présenter des sporules et les considérations exposées au commencement de cette notice ne paraissent guère favorables à l'opinion généralement admise que ces sporules sont les véritables graines ou les seminules propagatrices du champignon, puisque les élémens qui les constituent résultent en général d'une décomposition végétale fort avancée. D'un autre côté, on ne peut disconvenir que ces corpuscules

produits dans un court intervalle de temps ont une enveloppe extérieure formée en grande partie de géine, qu'ils contiennent une huile fixe analogue à celles des autres graines végétales, et qu'en outre je leur ai reconnu un noyau central très résistant qui m'a paru formé de terreau et de matière ligneuse.

Il reste donc encore, comme on le voit, de nouvelles recherches à faire pour assigner à ces corpuscules le véritable rôle qu'ils remplissent dans les champignons; quoi qu'il en soit, la composition de ceux-ci est fort différente de celle des sporules.

Nancy, le 8 décembre 1838.

FIN DU TOME SOIXANTE-NEUVIÈME.

Jours.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	750,16	+ 8,0		752,06	+10,0		751,87	+11,4		750,44	+11,2		+12,0	+ 5,4	Couvert.	S. O.
2	750,81	+12,6		751,16	+13,1		751,16	+13,9		752,81	+11,0		+14,5	+10,2	Couvert.	S. S. O.
3	750,20	+10,9		749,56	+12,6		748,43	+11,2		749,55	+ 8,5		+12,8	+ 7,4	Couvert.	S. S. O.
4	750,53	+ 8,2		750,83	+10,1		750,73	+10,0		751,73	+ 6,9		+10,6	+ 6,0	Couvert.	S. O.
5	754,53	+ 4,2		754,84	+ 6,7		755,04	+ 7,7		756,95	+ 6,4		+ 8,0	+ 2,6	Eclaircies.	O. N. O.
6	762,81	+ 6,1		763,60	+ 7,5		764,25	+ 8,0		765,92	+ 7,0		+ 8,0	+ 5,0	Couvert.	N. O.
7	766,55	+ 4,0		766,15	+ 5,1		765,05	+ 5,2		763,46	+ 4,9		+ 5,3	+ 3,5	Couvert.	S.
8	763,90	+ 4,1		763,27	+ 6,3		762,64	+ 6,6		763,77	+ 5,5		+ 6,6	+ 5,4	Couvert.	N.
9	764,31	+ 3,7		763,84	+ 4,7		763,24	+ 4,7		764,08	+ 3,5		+ 4,7	+ 1,6	Couvert.	N. E.
10	763,83	+ 0,2		763,70	— 0,1		762,72	0,0		763,40	+ 0,9		+ 1,5	— 0,7	Couvert.	N. N. E.
11	764,75	+ 1,8		764,87	+ 4,5		765,04	+ 5,2		766,26	+ 5,0		+ 5,8	+ 0,3	Couvert.	O.
12	766,50	+ 3,2		766,14	+ 5,5		765,62	+ 4,6		766,02	+ 1,4		+ 5,8	+ 0,8	Serein.	N. E.
13	765,29	— 0,5		764,93	+ 1,5		764,28	+ 2,5		765,22	0,0		+ 2,6	— 1,3	Serein.	N. E.
14	765,67	— 2,2		765,08	+ 2,1		764,55	+ 2,9		764,80	+ 1,3		+ 3,0	— 2,8	Serein.	N. N. E.
15	763,94	+ 1,1		764,03	+ 1,6		763,30	+ 2,1		763,65	— 0,5		+ 2,1	— 0,8	Couvert.	N. E.
16	765,14	— 0,9		765,16	+ 1,1		765,17	+ 1,5		766,34	— 2,0		+ 1,7	— 2,7	Beau.	E.
17	767,24	— 3,0		766,92	— 1,6		766,53	— 1,0		766,69	— 3,2		— 1,0	— 4,9	Couvert.	E. S. E.
18	765,67	— 3,5		765,44	— 3,6		764,81	— 3,6		765,40	— 3,9		— 3,7	— 4,7	Couvert.	E. S. E.
19	765,49	— 4,5		765,19	— 4,0		764,54	— 3,3		764,68	— 3,5		— 3,3	— 5,4	Couvert.	S. E.
20	764,67	— 1,7		764,21	+ 1,4		764,25	+ 3,5		765,17	0,0		+ 3,5	— 4,0	Serein.	S. E.
21	767,58	— 2,4		767,43	— 2,6		767,38	— 3,9		766,77	— 3,5		— 2,4	— 4,8	Couvert.	S. E.
22	764,25	— 2,4		762,93	+ 0,3		751,45	+ 1,7		759,37	0,0		+ 1,7	— 4,6	Couvert.	S. S. E.
23	752,54	+ 0,8		750,34	+ 1,6		748,70	+ 1,4		746,50	+ 1,9		+ 1,8	— 1,0	Pluie.	S. S. E.
24	742,61	+ 2,8		740,80	+ 4,6		738,86	+ 5,3		738,50	+ 6,0		+ 6,0	+ 0,9	Pluie fine.	S. S. E.
25	744,64	+ 1,6		747,29	+ 0,7		750,60	+ 0,7		754,55	— 0,5		+ 1,7	+ 1,4	Neige.	N.
26	758,12	— 2,2		758,22	+ 1,0		757,45	+ 1,0		754,54	+ 0,5		+ 2,0	— 3,2	Beau.	S.
27	749,62	+ 0,6		750,76	+ 3,8		752,61	+ 4,7		757,10	+ 1,6		+ 5,0	— 1,0	Beau.	O.
28	763,88	— 0,9		764,51	+ 3,3		765,18	+ 3,5		767,13	+ 1,0		+ 3,5	— 1,8	Nuageux.	O. N. O.
29	768,16	— 1,6		767,96	— 1,8		767,64	— 2,6		768,54	— 4,6		— 3,0	— 5,8	Couvert.	S. E.
30	768,00	— 4,0		767,07	— 2,9		765,67	— 2,8		765,45	— 1,9		— 1,3	— 6,0	Couvert.	S.
31	768,71	+ 1,2		769,73	+ 3,6		770,67	+ 4,1		772,51	+ 1,0		+ 4,5	— 1,7	Serein.	N. N. O.
1	757,76	+ 6,2		757,88	+ 7,6		757,51	+ 7,9		758,21	+ 6,4		+ 8,5	+ 4,5	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	765,43	— 1,0		765,20	+ 0,8		764,84	+ 1,4		765,42	— 0,5		+ 1,6	— 2,6	Moyenne du 11 au 20.	Cour. 2,824
3	758,92	— 0,6		758,82	+ 1,0		757,81	+ 1,2		759,46	— 0,1		+ 1,8	— 2,5	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse. . . 2,288
	760,61	+ 1,5		760,58	+ 3,1		759,97	+ 3,4		760,39	+ 1,9		+ 3,8	— 0,2	Moyennes du mois	+ 1,8

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE.

